UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES
présentée
A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- PARIS 6 -
par

Danièle HULIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : LUMINESCENCE DANS LES CHALCOGENURES D'EUROPIUM

Soutenue le Janvier 1976 devant le jury composé de:

2 3 JAN. 1976

MM. C. BENOIT A LA GUILLAUME
J. BOK
J.P. DESCOUBES
J. FRIEDEL
J. HANUS

UNIVERSITÉ DE PARIS

LABORATOIRE DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

- PARIS 6 -

par

Danièle HULIN

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la Thèse : LUMINESCENCE DANS LES CHALCOGENURES D'EUROPIUM

Soutenue le 1976 devant la Commission d'Examen

MM. Président

Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je remercie Monsieur le Professeur J. Bok d'avoir bien voulu accepter de patronner cette thèse.

Je tiens à exprimer ma très profonde et sincère reconnaissance à Monsieur C. Benoît à la Guillaume qui m'a guidée et conseillée tout au long de ce travail ; sa compétence et ses avis ont été précieux dans l'orientation qu'ont prise les expériences et sans les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues ensemble, cette étude n'aurait pas abouti.

Je souhaite aussi remercier Monsieur le Professeur J. Hanus qui m'a initiée à ce sujet de recherche et a suivi avec intérêt ce travail. Ses critiques et ses encouragements m'ont été précieux.

Mes remerciements vont également à tous mes camarades passés et présents du Groupe de Physique des Solides pour l'aide que j'ai trouvée sur le plan expérimental et pour la grande disponibilité dont ils ont fait preuve pour discuter avec moi de différents problèmes.

Ce travail n'aurait pas été possible sans la compétence technique de Monsieur G. Corbel qui a réalisé les cryostats que j'ai utilisés, de Messieurs S. Salson et C. Severino pour les pièces mécaniques, et de Madame Moissenet qui a dessiné les figures. Qu'ils soient tous ici remerciés.

Enfin je suis reconnaissante à mon mari J.P. Hulin pour les encouragements qu'il m'a toujours prodigués et pour la patience et la compréhension dont il a fait preuve en acceptant les contraintes imposées par mon travail. Cette thèse lui doit beaucoup et je souhaite la lui dédier.

INTRODUCTION

Les chalcogénures d'europium présentent un double intérêt :

- d'une part, l'oxyde et le sulfure d'europium dans leur état fondamental sont parmi les rares exemples connus d'isolants ferromagnétiques simples, de structure NaCl, où les spins ioniques peuvent être considérés comme localisés et où la force d'échange entre eux, même en l'absence de tout électron de conduction, est importante ; cette situation exceptionnelle de corps ferromagnétique de type Heisenberg quasi-idéal permet de confronter théorie et expérience ;
- d'autre part, ce sont des semiconducteurs magnétiques. L'ordre local ou à longue distance influe sur les propriétés de conduction. On dispose d'un paramètre supplémentaire : l'application d'un champ magnétique extérieur permet de modifier l'ordre magnétique, modification continue pouvant se faire sur un même cristal contrairement à celle de paramètres comme la structure, les concentrations de donneurs et d'accepteurs, les pièges, etc... . Le spin de l'électron se met à jouer un rôle important.

En étudiant la série des chalcogénures d'europium EuO, EuS, EuSe et EuTe, on dispose d'un atout supplémentaire : le passage du ferromagnétisme de EuO au métamagnétisme de EuSe puis à l'antiferromagnétisme de EuTe. C'est l'augmentation progressive de la maille cristalline (5,15 A° → 6,60 A°) pour un même type de cristal, qui est principalement responsable de cette évolution, ainsi que la variation de l'électronégativité de l'anion.

Lorsque nous avons entrepris l'étude de ces composés d'europium, ils se présentaient comme des corps aux propriétés physiques intéressantes tant sur le plan fondamental que sur celui d'éventuelles applications, mais à la structure électronique mal connue. Ils offrent en outre l'avantage sur les composés des métaux de transition d'avoir une bande de valence plus simple grâce aux orbitales 4f relativement peu étendues. Ce problème représente un cas simple d'interaction entre des porteurs de charge et des spins localisés bien définis. De plus, l'oxyde d'europium, pour un certain écart à la stoechiométrie (excès de lacunes d'oxygène), présente aux alentours de la température de Curie une transition métal-isolant qui pouvait être un bon exemple de transition de Mott induite par un paramètre magnétique. Bien que ces questions ne soient pas

forcément toutes résolues aujourd'hui, le problème était loin d'avoir la maturité qu'il a maintenant.

Comme dans d'autres corps, l'étude optique apporte ses informations propres. De plus ici, elle est moins tributaire de la qualité des échantillons que l'étude des propriétés de conduction. Elle permet de travailler sur une très petite portion du cristal, donc de ne pas moyenner sur des inhomogénéités ; dans le cas particulier des transitions haute-énergie, elle est même une sonde ponctuelle sur l'ion où se fait cette transition. En outre, la luminescence donne des informations sur les effets magnétiques dans les états excités et permet de relier le magnétisme aux phénomènes de la physique des semi-conducteurs.

Cette étude a porté sur la luminescence des chalcogénures d'europium et peut assez arbitrairement se séparer en deux parties : une luminescence rouge ou infrarouge qui correspond à ce qu'on appelle habituellement l'émission bande à bande dans un semi-conducteur et qui est très sensible à l'ordre magnétique dans le cristal (problème de l'exciton magnétique) et une luminescence ultra-violette qui correspond au retournement d'un spin à l'intérieur de la couche incomplète de la terre rare europium ; cette dernière transition apparemment interdite met en jeu les mêmes mécanismes que ceux qui donnent l'interaction d'échange magnétique entre les ions et fait intervenir la physique du solide là où précédemment n'existait que la spectroscopie d'ions isolés implantés dans des matrices cristallines ; elle est observée à plus haute énergie que le gap, ce qui est assez rare pour un semi-conducteur et avec une intensité qui surprend, compte tenu de ce qu'elle est interdite. On voit que dans toute cette étude, ce sont toujours les phénomènes magnétiques qui sont intervenus dans les propriétés optiques via la structure électronique du cristal.

Après quelques rappels sur l'europium et les chalcogénures, nous exposerons d'abord les résultats expérimentaux sur la luminescence ultraviolette et les développements théoriques qu'implique l'observation de cette transition interdite, puis les expériences portant plus spécifiquement sur l'aspect semi-conducteur en présence de magnétisme et le modèle de l'exciton magnétique.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548120_0013

RAPPELS SUR L'EUROPIUM ET SES COMPOSES

I. L'ion europium

L'europium est une terre rare qui a pour numéro atomique 63 et pour masse atomique 151,96. Sa configuration électronique est :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ \ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ \ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ \ 5s^2\ 5p^6/4f^7\ 5d^0\ 6s^2$$

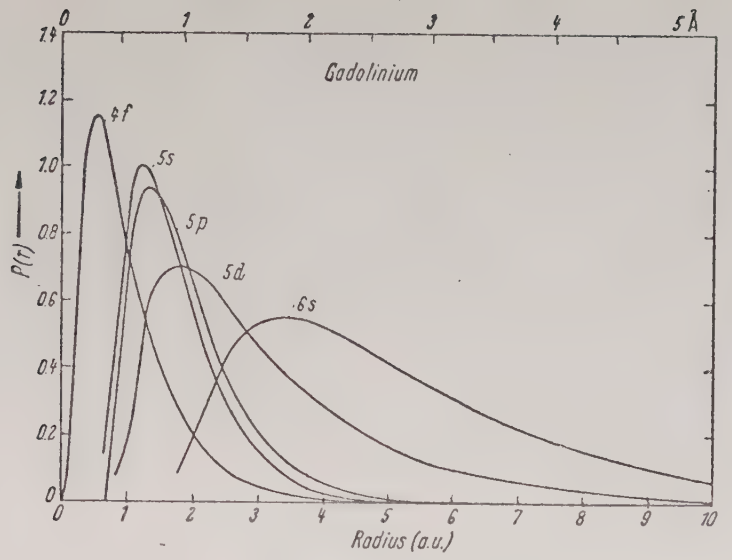
La configuration électronique avant le trait correspond à celle du Xenon. La couche 4f peut accepter 14 électrons ; avec 7 électrons elle est ici semi-pleine, ce qui lui confère des propriétés particulières. Dans les différents corps étudiés ici, l'europium se présente en général sous la forme Eu^{2+}, ayant perdu ses deux électrons 6s ; parfois, on fera intervenir l'ion Eu^{3+} où la couche 4f n'a plus que 6 électrons.

Dans une théorie approximative à un électron où l'on considère le mouvement des électrons individuels dans un champ central effectif composé de l'attraction coulombienne du noyau et de l'écrantage provenant du mouvement de tous les autres électrons moyenné sur une longue période de temps, la fonction d'onde d'un électron peut être écrite comme le produit de trois fonctions ne dépendant chacune que d'une coordonnée :

$$\psi_{n\ell m}\ (r\theta\phi) = R_{n\ell}\ (r).\ \Theta_{\ell m}\ (\theta)\ .\ \Phi_m\ (\phi)$$

où n est le nombre quantique principal, ℓ le nombre quantique azimutal et m le nombre quantique magnétique.

L'extension radiale de l'orbitale 4f (figure ci-dessous) est inférieure à celle des couches pleines du gaz rare correspondant au coeur de l'europium ($5s^2\ 5p^6$); les électrons 4f sont donc bien localisés, relativement protégés des influences extérieures par l'écrantage des orbitales $5s^2$ et $5p^6$ et on parlera de couche interne pour qualifier la couche 4f.



Partie radiale des fonctions d'onde électroniques d'Hartree-Fock pour un atome de Gd neutre en configuration $4f^7\ 5d^1\ 6s^2$. Seules les parties extérieures des fonctions d'onde ont été représentées. D'après AJ Freeman, J.O.Dimmock et R.E.Watson, (ref.115)

Au-delà de l'approximation du modèle à un électron, il faut tenir compte des corrections (ref.1) que sont les interactions d'échange entre électrons 4f, les interactions spin-orbite, etc... Lorsque les interactions spin-spin et orbite-orbite, qui sont décrites par de simples produits scalaires sont plus grandes que les interactions spin-orbite du même électron, on est dans un schéma de couplage du type Russel-Saunders, c'est-à-dire :

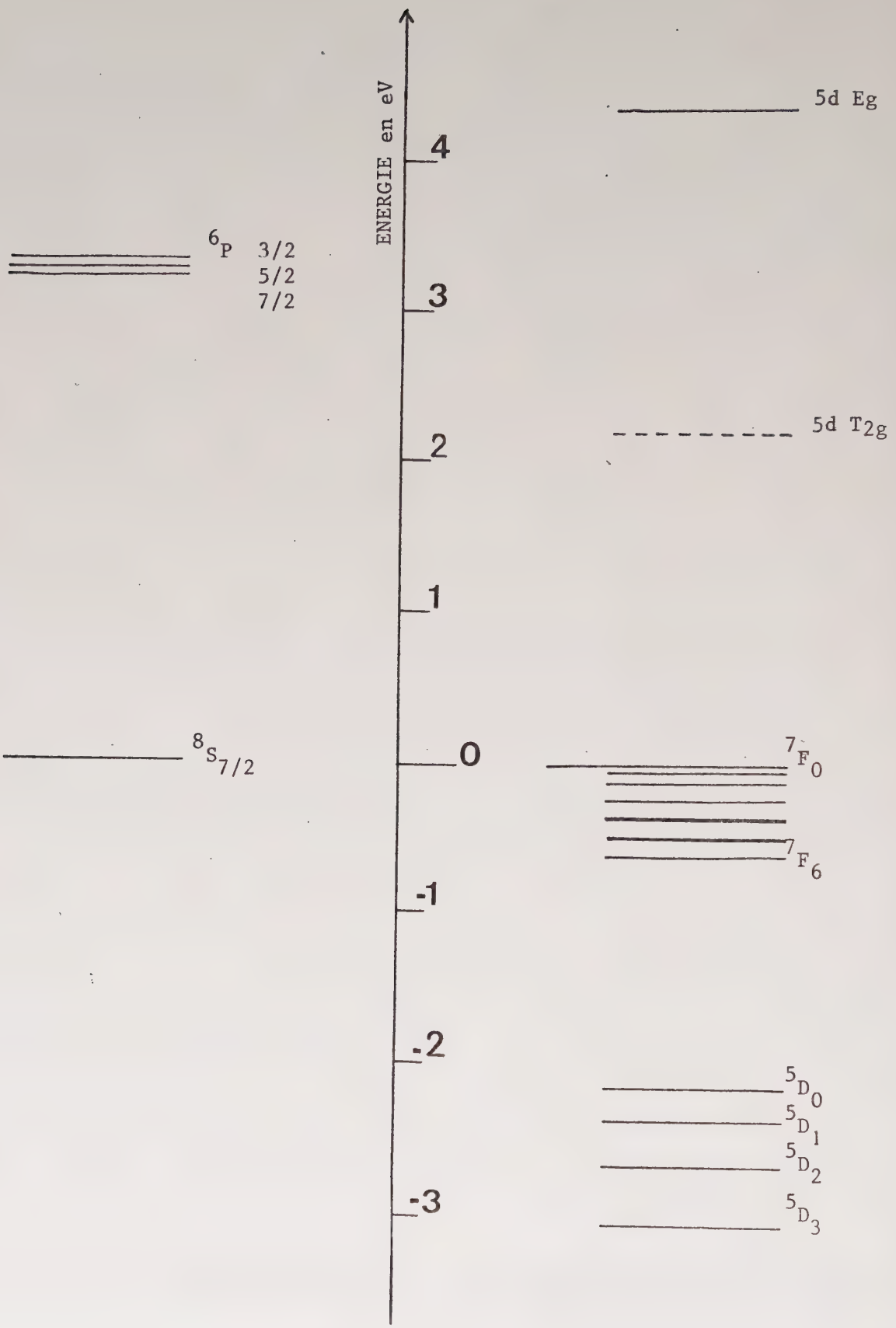
$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \qquad \vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i \qquad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

Pour des atomes comme l'europium, cette description est exacte en première approximation, mais la force du couplage spin-orbite augmentant au fur et à mesure de la classification périodique des éléments, on verra qu'il faut apporter des corrections à ce modèle pour Z = 63 et qu'on est plutôt en couplage dit de type intermédiaire (par référence à un couplage de type $\vec{j}.\vec{j}$).

Pour 7 électrons dans une couche 4f dans l'état fondamental, la règle de Hund impose :

$$S = \frac{7}{2} \qquad L = 0 \Longrightarrow J = \frac{7}{2} \qquad \text{état } {}^8S_{\frac{7}{2}} \ ({}^{2S+1}L_J)$$

Le fait que la couche 4f soit semi-pleine donne à Eu^{2+} un spin maximum parmi



Shéma des niveaux d'énergie de l'europium

Figure 1

la série des terres rares, un moment orbital nul, ce qui implique l'absence de couplage spin-orbite $\lambda \vec{L}.\vec{S}$ et d'effet du champ cristallin au premier ordre, donc un niveau fondamental particulièrement simple et bien défini (largeur inférieure au cm^{-1} pour Eu^{2+} en impureté dans des matrices cristallines (ref.2)).

Les premiers niveaux excités de l'ion Eu^{2+} correspondent à l'excitation d'un électron 4f dans les orbitales 6s, 6p ou l'orbitale 5d* ; le niveau 5d est très sensible aux influences extérieures et sera fortement séparé par un champ cristallin en niveaux de symétrie Eg et T_{2g} pour un champ cubique (fig.1) ; il subira aussi fortement les interactions magnétiques.

En luminescence, on ne voit pas seulement dans Eu^{2+} les transitions venant des niveaux excités les plus bas en énergie mais aussi le retour à l'état de base après l'excitation d'un électron $4f\uparrow$ en électron $4f\downarrow$ par retournement de spin à l'intérieur de la couche 4f. A cause des fortes interactions entre électrons 4f, la différence d'énergie sera de l'ordre de 3.3 eV, supérieure à celle nécessaire pour faire passer un électron 4f dans un état 5d ou 6s.

II. Les cristaux de chalcogénure d'europium

Les chalcogénures d'europium cristallisent dans une structure cubique de type NaCl (ref.3). Ce sont principalement les deux électrons 6s qui participent à la liaison et les distances interatomiques sont telles que la couche interne 4f garde la plupart des propriétés de l'ion libre, en particulier son moment magnétique qui reste très voisin de $7\mu_B$ par ion Eu^{2+} à T = 0. Ce sont des semi-conducteurs où la découverte en 1961 du ferromagnétisme (pour EuO) a été une grosse surprise (ref.4).

---

* Les électrons 4f subissent une très forte attraction du coeur positif (comme indiqué par le petit rayon de leur orbitale) mais les répulsions électroniques annulent la plus grande part de cette attraction : l'énergie d'ionisation d'un électron 4f est plus petite que l'énergie de liaison des électrons 5s et 5p qui n'interviendront donc plus par la suite sauf pour d'éventuelles propriétés d'écrantage ou de polarisabilité (réf.3).

Tableau non exhaustif

Les références sont indiquées entre parenthèses.

	EuO	EuS	EuSe			EuTe
Constante de réseau en A°	5.15	5.97	6.19			6.60
Ordre magnétique	ferro-	ferro-	antiferro	ferri	antif.	antiferro
Température d'ordre en °K	69.4 dépend des cristaux	16.4	4.6	2.8	1.7	9.8 (25)
Paramètre d'échange entre premiers voisins/k en °K	0.61 (8,16 , 136)	0.23 (8,16 , 136)	0.14			0.07 (26)
Paramètre d'échange entre seconds voisins/k en °K	0.12 (136) 0.15 (8,16)	- 0.10 (8,16, 23, 136)	- 0.14			- 0.12 (10) - 0.21 (26)
Aimantation de saturation $4\pi M$ en kG	∿ 24 (21)	∿ 21	∿ 17			75 (24) 80 (26)
ε statique (réf.17)	26	11	9.5			6.9 8.2 (146)
ε optique (réf.17)	4.6	4.8	5.3			5.8
θ Debye en °K (réf.6)		208	180			140
$\hbar\omega_p$ (calc) en eV (réf.17)	15.6	12.5	11.8			10.8
chaleur spécifique à 2°K en J/mole deg		0.9 (12)	4.5 (6, 9, 11)			1.7 (9)
Conductivité thermique à 2°K en mW/cm deg	2.2 (22)	5 (13)				
Seuil d'absorption à 300°K en eV (réf.20)	1.12	1.65	1.78			2.0

TABLEAU I

Le tableau I donne les valeurs pour quelques propriétés physiques. Le séléniure d'europium possède 3 différentes phases magnétiques à champ nul : entre 4,6°K et 2,8°K il est antiferromagnétique (réf.5,6) avec des spins dans les plans [111] consécutifs arrangés en séquence NNSS (c'est-à-dire ↑↑↓↓) ; entre 2,8°K et 1,7°K il est ferrimagnétique avec un arrangement NNS (↑↑↓) ; en dessous de 1,7°K, on retrouve la disposition classique des antiferromagnétiques comme MnO ou EuTe, c'est-à-dire NSNS (↑↓↑↓). Un faible champ magnétique est suffisant pour faire passer EuSe d'une phase antiferro- à une phase ferri- puis ferromagnétique mais la situation n'est pas tout à fait aussi simple que le laisse supposer la figure ci-dessous (mélange de phases, hystéresis, phase intermédiaire entre ferri et ferro, etc...).

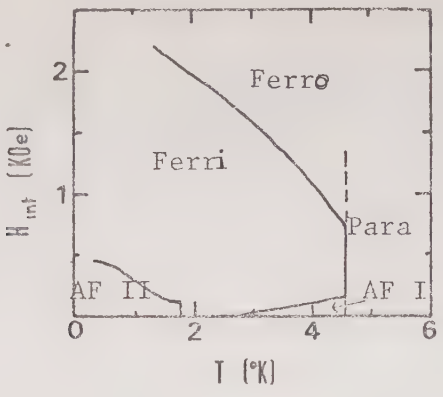


Diagramme des phases magnétiques d'EuSe pur en fonction de la température T et du champ magnétique interne H_{int}. D'après R.Griessen, M.Landolt et H.R.Ott, Solid State Commun. 9, 2219 (1971).

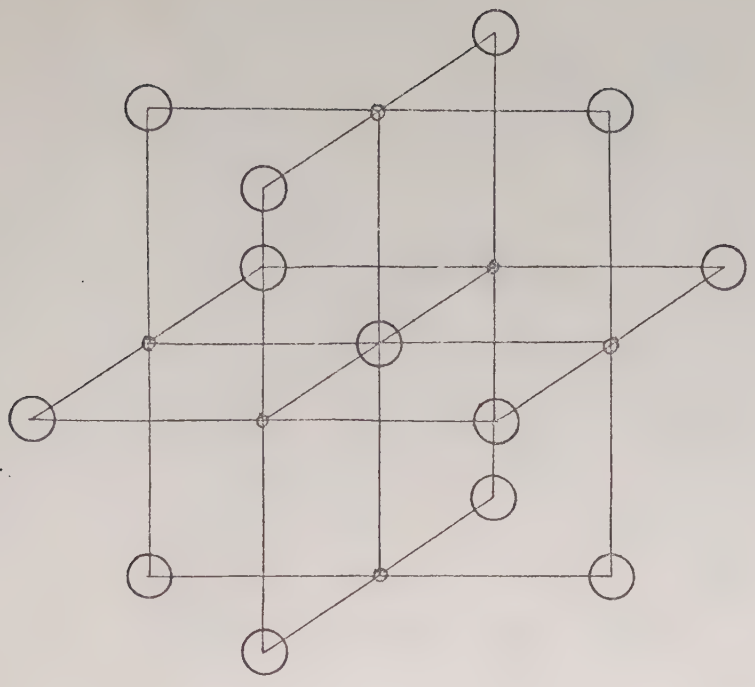
1) Description magnétique

On utilise une interaction de type Heisenberg pour décrire les interactions magnétiques entre spins localisés $S = \frac{7}{2}$ sur les sites Eu^{2+} du réseau :

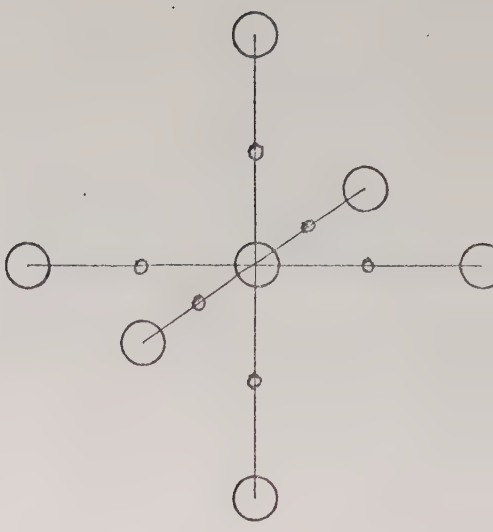
$$\mathcal{H}_i = -\sum_j 2\, J_{ij}\, \vec{S}_i . \vec{S}_j$$

interaction des voisins j sur Eu^{2+} au site i

On ne considère en général que deux paramètres J_1 et J_2 : J_1 décrit l'interaction de chaque ion Eu^{2+} avec ses 12 premiers voisins et J_2 celle de chaque ion Eu^{2+} avec ses 6 seconds voisins par-delà les anions.



J_1



J_2

échelle 1/2 par rapport au précédent

J_1 et J_2 sont déterminés expérimentalement mais la nature du mécanisme détaillé qui leur donne naissance reste en question. On peut néanmoins proposer des modèles et les tester par la valeur qu'ils permettent de calculer pour les constantes d'échange, par leur dépendance avec la distance cation-cation (pression, taille progressive de l'anion), en changeant le rôle joué par l'anion, etc... Tous ces mécanismes existent simultanément mais leur influence peut varier de plusieurs ordres de grandeur et il suffit de ne prendre en considération que les plus importants.

On peut observer que ;

- le couplage direct des spins localisés S = 7/2 par <u>interaction dipolaire magnétique</u> (qui d'ailleurs n'a pas la forme simple de l'hamiltonien d'Heisenberg mais est en $\vec{S}_i.\vec{S}_j - 3(\vec{u}\vec{S}_i)(\vec{u}\vec{S}_j)$) donne un ordre de grandeur bien trop faible pour les interactions magnétiques constatées ; il faut faire intervenir les mécanismes d'échange
- du fait que les électrons 4f sont fortement localisés (figure ci-après) l'échange direct par recouvrement des orbitales 4f d'un cation à un autre est négligeable.

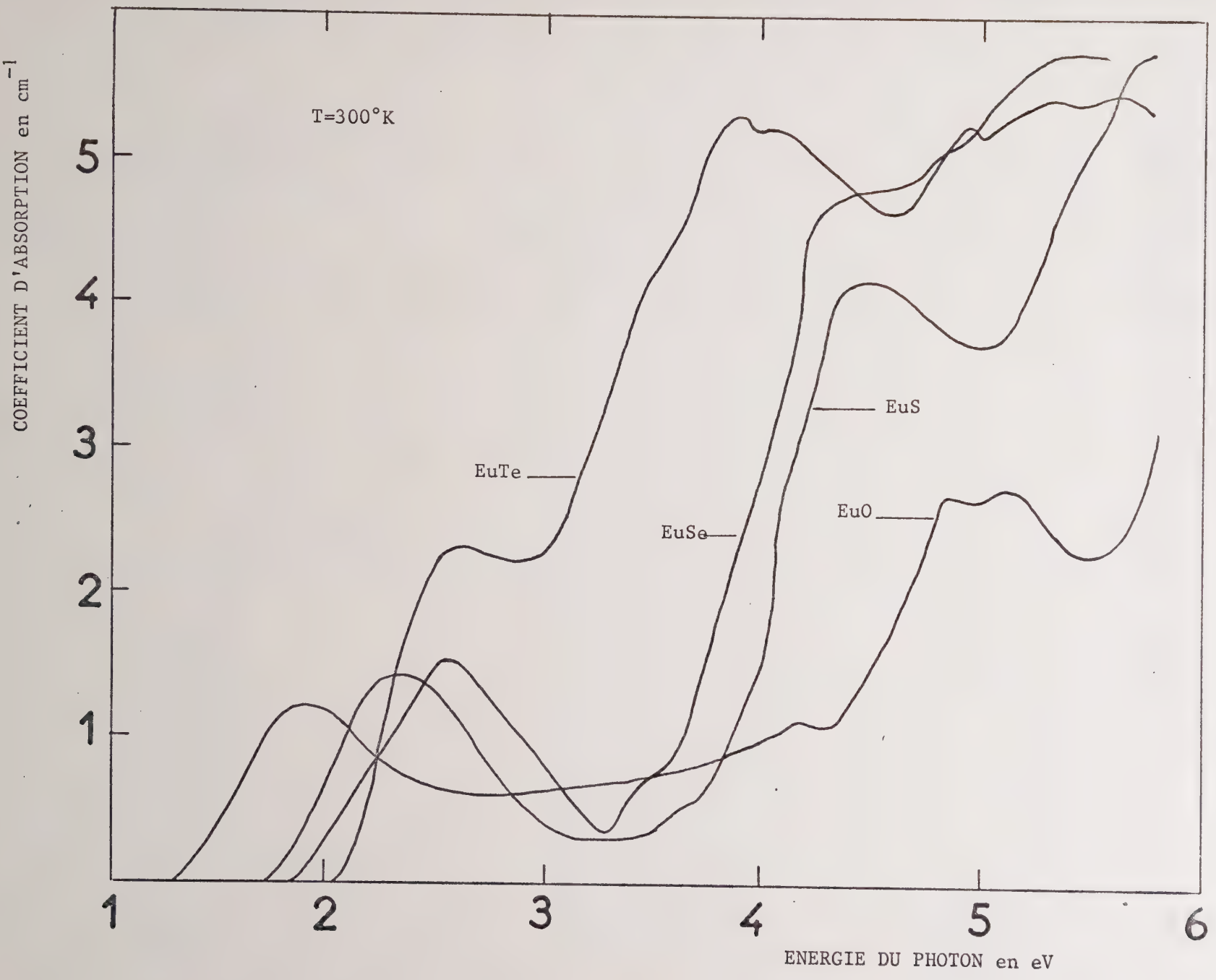

COEFFICIENT D'ABSORPTION en cm^{-1}
T=300°K
EuTe
EuSe
EuS
EuO
1
2
3
4
5
6
ENERGIE DU PHOTON en eV

Figure 2

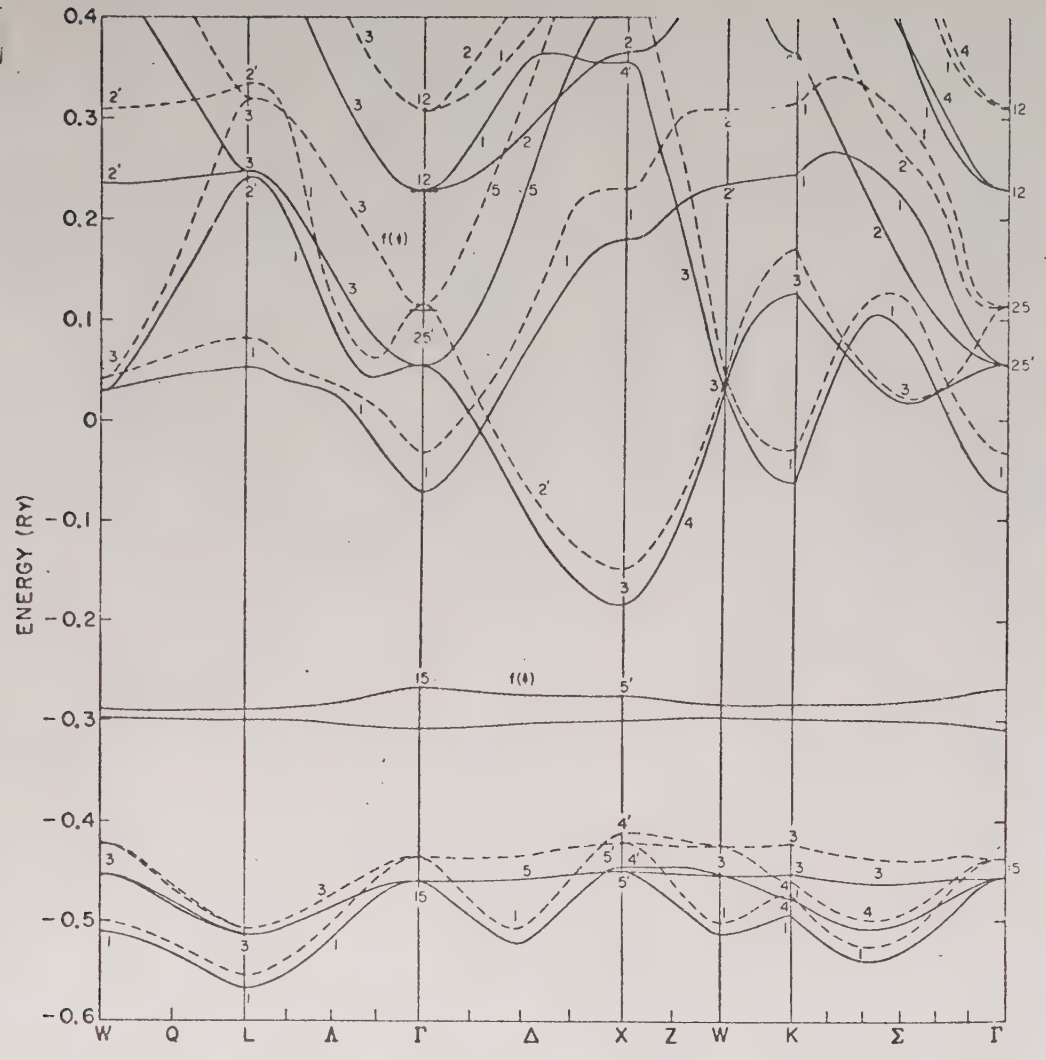
Les premiers voisins sont donc couplés par échange indirect principalement. On reviendra sur les détails de ce mécanisme par la suite (voir aussi appendice III) mais celui-ci n'a une force suffisante que parce que la partie à plus basse énergie T_2g de l'orbital 5d séparée par le champ cristallin a ses lobes pointés dans la bonne direction [110] et un recouvrement cation - cation non nul alors que dans EuF_2, où c'est la partie Eg de 5d qui est à plus basse énergie et où le recouvrement est plus faible, pour une même distance Eu-Eu que dans EuS, on n'a que du paramagnétisme.

2) Propriétés semiconductrices

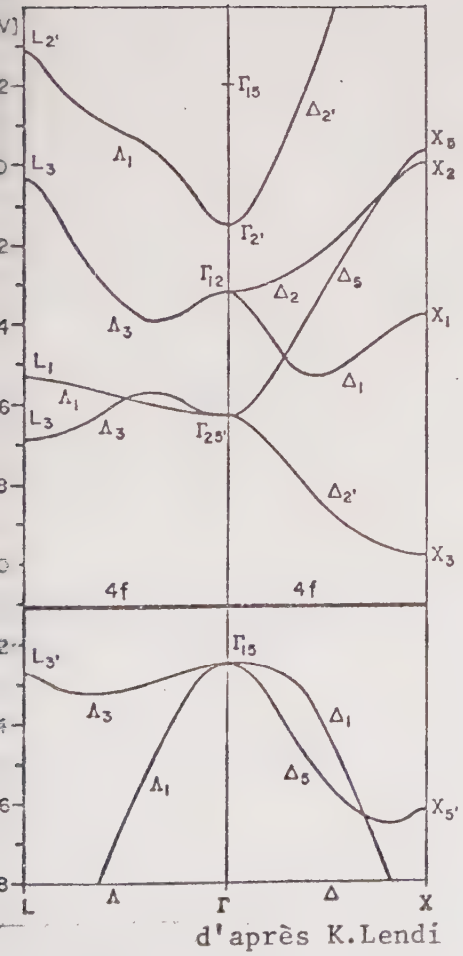
Dans les paragraphes précédents, seul est intervenu le caractère magnétique de ces corps décrit par des modèles localisés quasi-atomiques. Néanmoins, ce sont aussi des semi-conducteurs, c'est-à-dire des matériaux qu'on décrit en général par un modèle de bandes à un électron, où on ne parle pas d'un électron particulier mais de la réponse collective de l'ensemble dans le potentiel périodique du cristal. Lorsqu'il n'y a pas de porteurs dans le semiconducteur, on est ramené aux traitements valables pour les isolants, ce qu'on a implicitement fait au paragraphe précédent. Le problème est moins simple pour un électron dans la bande de conduction, décrit dans le modèle des bandes mais subissant des interactions magnétiques localisées. On y reviendra au chapitre VI.

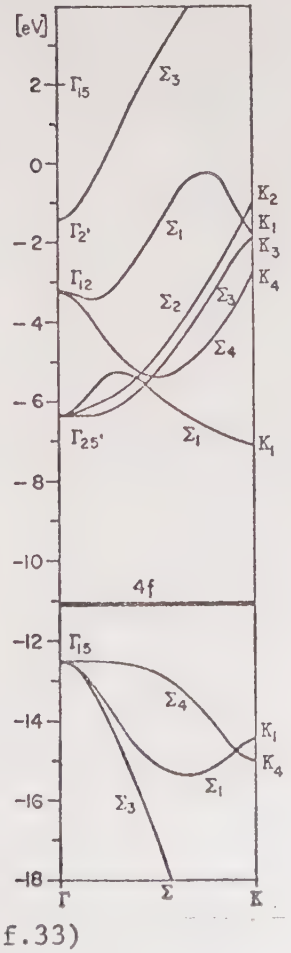
Des calculs ont été faits sur la structure de bande de EuO (réf.32, 33, 34), de EuS et de EuSe (réf.32). La méthode des "augmented plane waves" (A.P.W.) donne des résultats sensibles au potentiel d'échange utilisé. La plupart des résultats concordent pour faire du niveau 4f légèrement élargi la plus haute bande de valence. L'accord est moins certain sur la plus basse bande de conduction qui provient soit du niveau 6s soit de la partie T_{2g} du niveau 5d. Dans l'un comme dans l'autre cas, les auteurs soulignent le caractère hybridé 5d-6s de la bande de conduction.

Pour S.J.Cho (réf.32), "Γ_{12}, Γ'_{25} et les bandes de conduction les plus basses W_3, K_1 et Σ_3 ont de façon prédominante le caractère 5d des ions Eu^{2+}". D'après Methfessel (réf.35) on a des densités d'états du type :

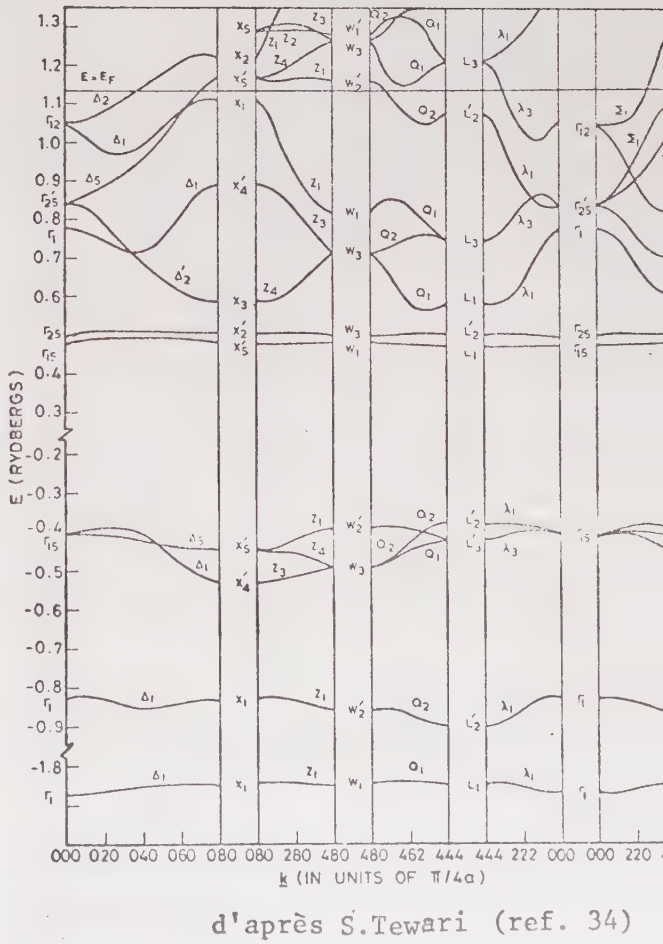


d'après S.J.Cho (ref.32)

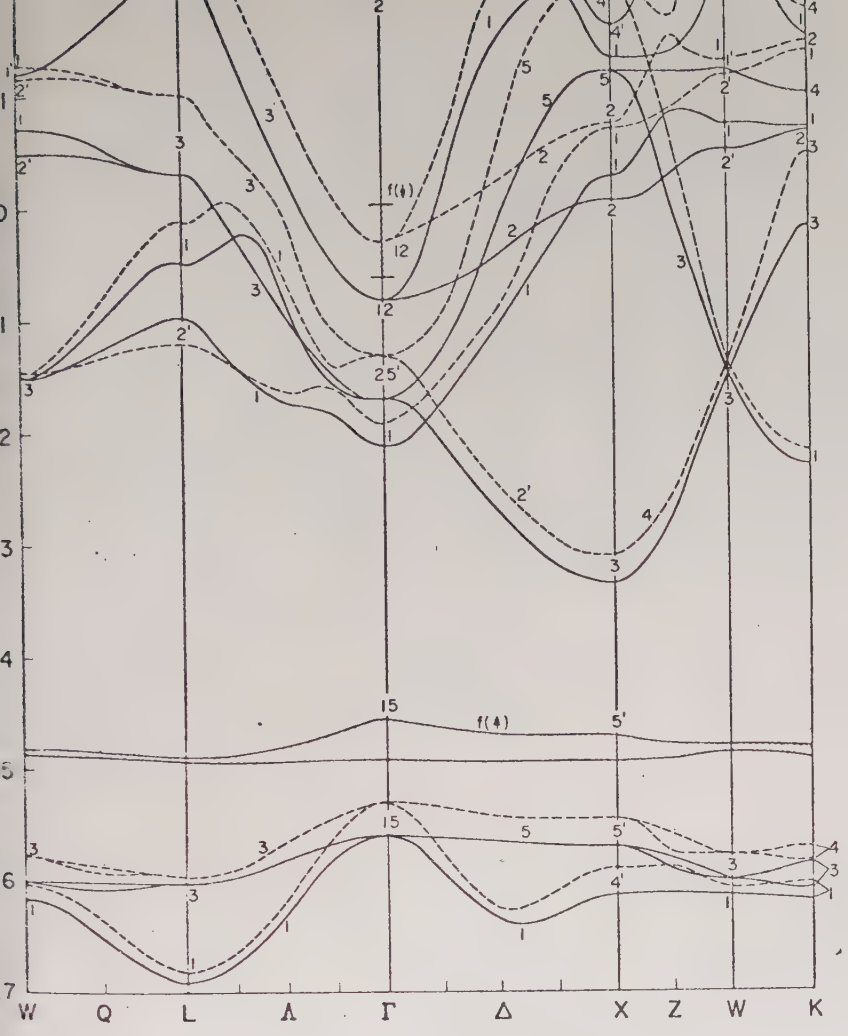




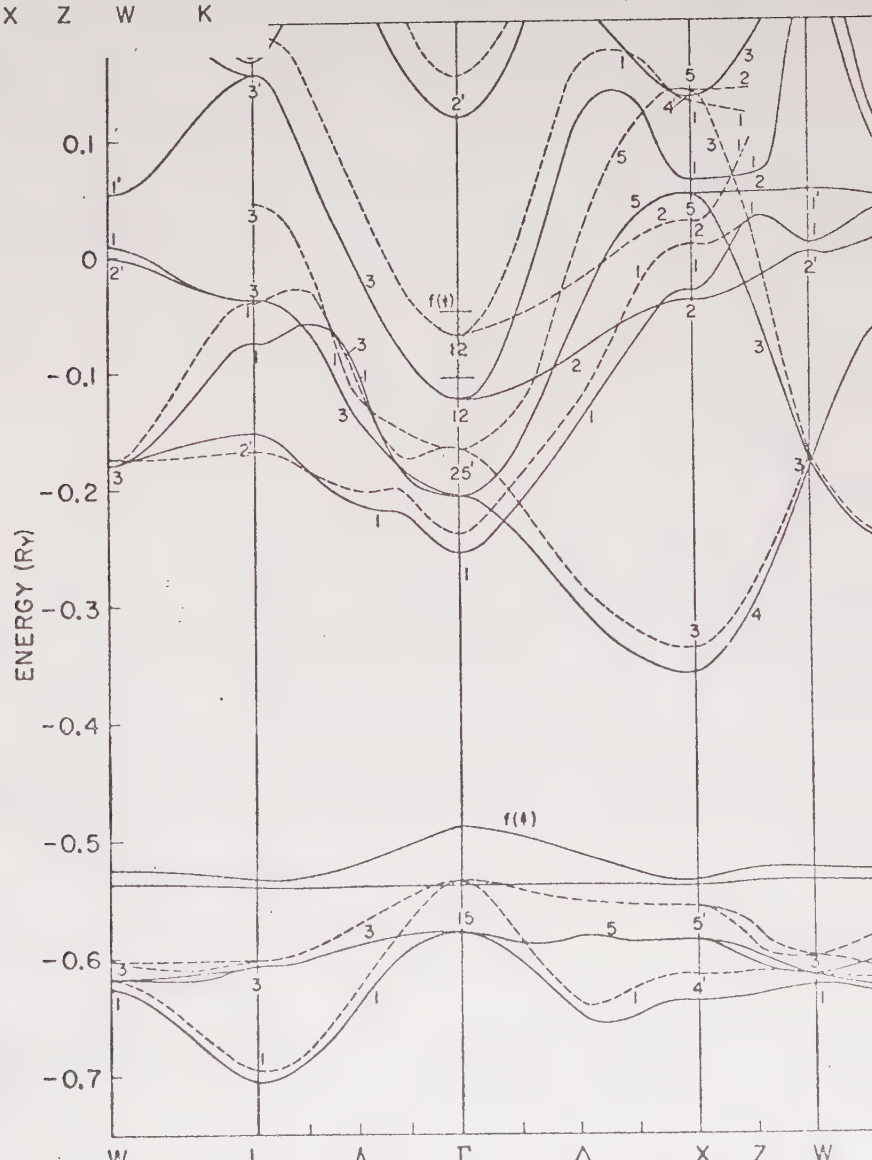
d'après K.Lendi (ref.33)



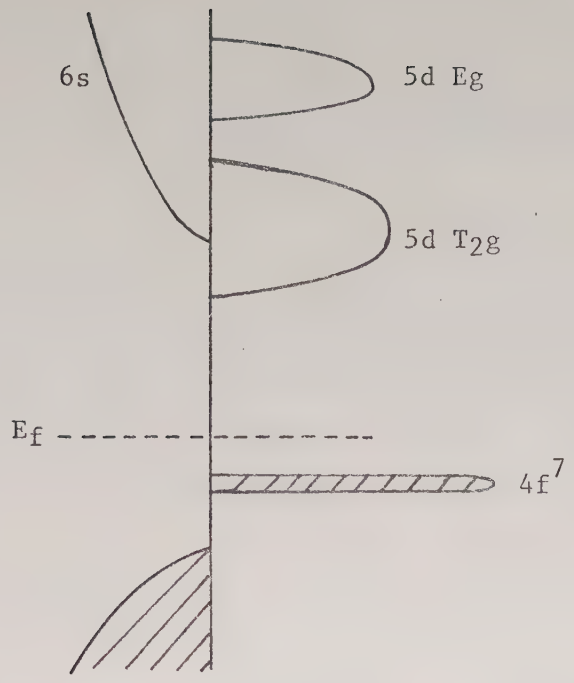
d'après S.Tewari (ref. 34)



Structure de bande de EuS
d'après S.J.Cho
(ref.32)



Structure de bande de EuSe
d'après S.J.Cho
(ref.32)



Conventionnellement, on représente à gauche les états qui peuvent donner une bonne mobilité de conduction mais pas de moment magnétique et à droite ceux qui ont le caractère opposé.

Les expériences d'absorption (réf.36, 37, 38, 20) et de réflectivité (réf.39, 40,41, 42, 43, 44, 45) puis de photoémission (réf. 47, 48, 49, 50) ont été les premières expériences pour déterminer la structure des niveaux d'énergie. En absorption, on observe deux maxima correspondant aux transitions $(4f)_7 \rightarrow (4f)_6\ 5d(T_2g)$ et $(4f)_7 \rightarrow (4f)_6\ 5d(Eg)$ (les transitions optiques 4f-6s sont interdites au premier ordre) (voir fig.2).

Le seuil d'absorption se déplace vers les basses énergies (red shift) lorsqu'on diminue la température par suite des interactions magnétiques et de l'établissement d'un ordre dans le cristal (réf.51, 52, 37, 54, 55, 56).

CONDITIONS EXPERIMENTALES

I. Les cristaux

Les cristaux de chalcogénure d'europium sont difficiles à préparer : ils ont un haut point de fusion (2270° ± 20° pour EuO) (réf.57), une haute agressivité chimique contre les matériaux du creuset et une large flexibilité en valence et en stoechiométrie : il n'est pas facile de les avoir purs et homogènes.

Les monocristaux de EuO, EuS, EuSe et EuTe que nous avons eu à notre disposition proviennent de différentes sources. Pour ce qui est de EuS, EuSe et EuTe, ils nous ont été donnés par T.B. Reed du M.I.T. Ce sont des monocristaux qui à l'origine mesuraient suivant les cas de 1 à 4 mm^2 de surface sur moins de 1 mm d'épaisseur (leur taille a diminué par suite de clivages successifs). Certains étaient recuits (annealed), d'autres ne l'étaient pas ; les cristaux recuits (oxyde mis à part) sont probablement, étant donné les diagrammes de phase et les caractérisations ultérieures, plus proches de la stoechiométrie ; entre autre, la résistivité peut croître de plusieurs ordres de grandeurs après un recuit. Nous n'avons pas de caractérisation systématique de ces cristaux, mais dans (58) les impuretés et défauts de stoechiométrie sont évalués à au moins $10^{17}/cm^3$; dans EuO toujours fabriqué par T.B. Reed (142), les impuretés principales ont été déterminées comme étant C = 100, K = 50, Ca = 35, Sr = 12, Te = 12 p.p.m. atomiques, les autres étant moins de 10 p.p.m.

Les monocristaux de EuO utilisés sont soit ceux de T.B. Reed, soit ceux utilisés par Tsu et Esaki (I.B.M.) qui nous les ont aimablement envoyés (voir l'analyse de leur composition ci-jointe), soit ceux de Schafer (59,60) avec différents écarts à la stoechiométrie connus, soit ceux fabriqués au LETI par M. Maréchal grâce à l'A.T.P. "Oxyde d'Europium".

M.W. Shafer, J.B. Torrance et T. Penney (réf.59,60) ont étudié systématiquement les relations entre les paramètres de croissance du cristal et la stoechiométrie de EuO déterminée par des mesures de conductivité et d'absorption infrarouge. Nous utiliserons par la suite leurs dénominations pour caractériser l'un ou l'autre échantillon EuO.

Analyse d'échantillon d'oxyde d'europium

par spectrométrie de masse à étincelles effectuée au L.E.T.I. (C.E.N.G.)

Teneurs en parties apparentes pour 10^6 atomes d'europium dans deux échantillons, 1'un (1) donné par Tsu et Esaki (IBM), 1'autre (2) fabriqué dans les premiers au L.E.T.I. grâce à 1'ATP "Oxyde d'Europium".

Element	Teneur (1)	Teneur (2)	Element	Teneur (1)	Teneur (2)
B	1,5	2	As	0,65	
F	6,5	2000	Br	40	50
Na	2000	1000	Rb	3	
Mg	85	30	Y	4	30
Al	650	60	Zr	13	4
Si	2000	200	Nb	<2	
P	42	4	Mo	<2	
S	200	40	Ag	13	0,5
Cl	2700	600	In	<2	
K	650	1000	Sn	<2	
Ca	650	8000	I	2	
Ti	15	4	Cs	7	1
V	non dosable		Ba	7	1,5
Cr	15	10	La	4,5	1,5
Mn	20	4	Ce	4,5	1,3
Fe	425	40	W	<4	1,7
Co	2	6	Pt	<2	
Ni	100	1	Pb	<4	
Cu	20	3	Bi	<1	
Zn	13	100	Th	5500	2
Ga	1		U	13	1,2

Tableau II

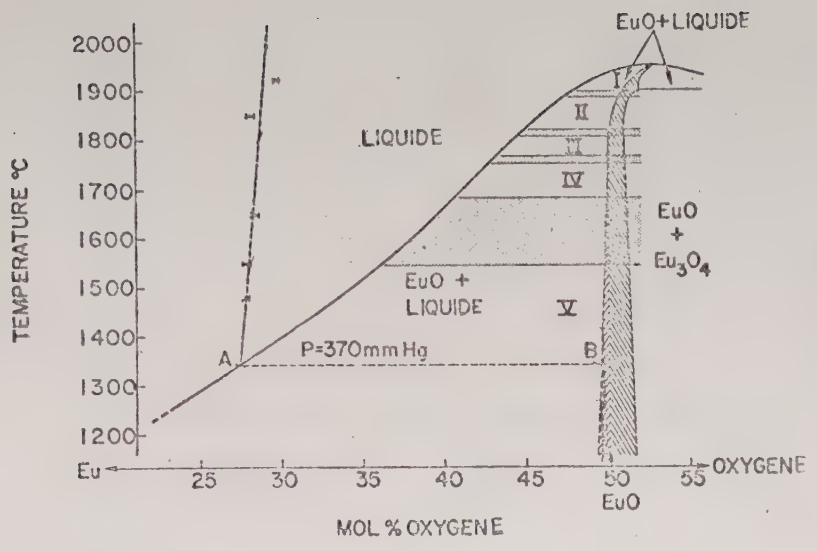
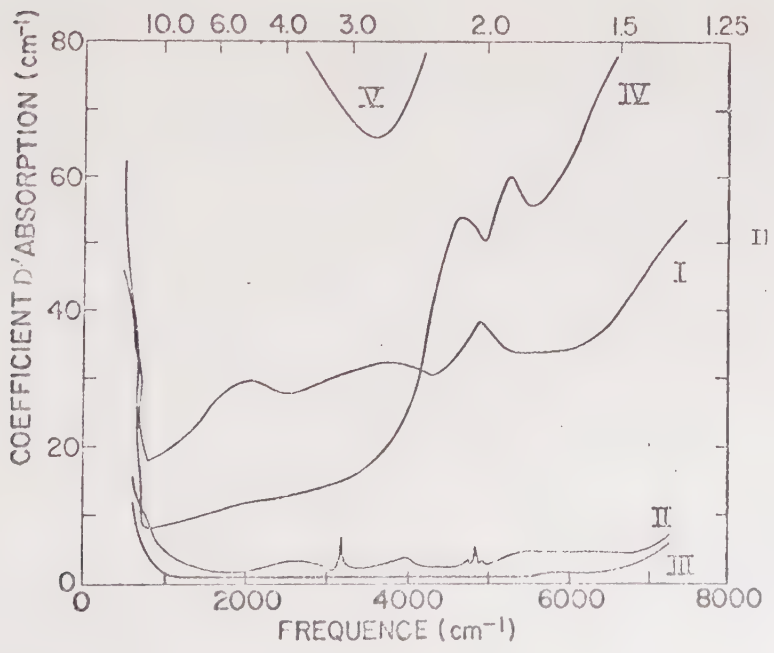


Diagramme de phase pour le système Eu-O

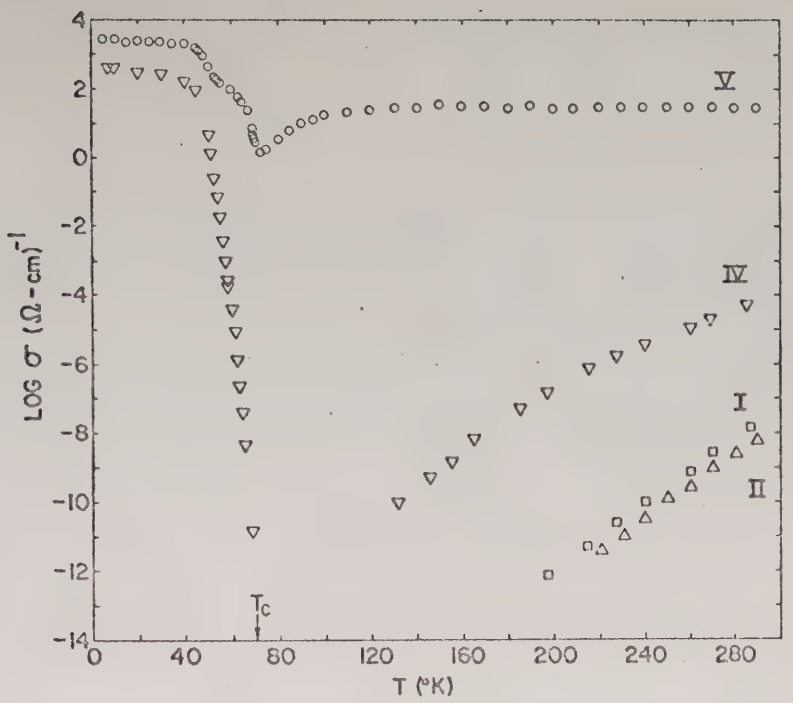
Les hachures indiquent la composition des phases liquides et solides en équilibre avec la vapeur d'europium pure.

Les séparations entre les régions ne sont pas nettes et indiquées comme des bandes pointillées.

EuO de la région III est celui qui correspond le mieux à la stoechiométrie : pas d'absorption dans le gap, honnête semi-conducteur. Dans la région II, il y a un léger manque d'europium et on voit les raies d'absorption de Eu^{3+}. Dans la région I, ce défaut s'accentue et on voit même de l'absorption correspondant à Eu_3O_4 comme seconde phase ; il est isolant avec une énergie d'activation de 0,6 eV. Au contraire dans la région IV, il y a un excès d'europium, c'est-à-dire plutôt des lacunes d'oxygène qu'on voit en absorption et les cristaux de cette composition présentent une transition métal isolant autour de la température de Curie. Dans la zone V, on a même une conduction métallique sur toute la gamme de température et une forte absorption infrarouge.



Absorption infra-rouge à température ambiante.



Conductivité en fonction de la température.

Les propriétés de conduction en fonction de la composition ont aussi été beaucoup étudiées par Y. Shapira et S. Foner (réf.61), M.R. Oliver, J.O. Dimmock et A.L. Mc Whorter (réf.62) sur des cristaux de T.B. Reed. La transition métal isolant a aussi suscité de nombreuses études (réf.61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, etc...).

Les rendements radiatifs sont très sensibles à la stoechiométrie. D'autres facteurs interviennent sûrement aussi et nous avons essayé de les étudier (par exemple EuO dopé Gd 2%) dans la mesure de nos moyens mais peut-être pas avec autant de systématisme que si nous avions pu fabriquer nos cristaux nous-mêmes.

La plupart du temps, nous avons travaillé sur des surfaces fraîchement clivées, du moins tant que la taille des cristaux permet un clivage. Ce dernier se fait suivant les axes du cube dans des directions $\{100\}$.

II. Dispositifs expérimentaux

Deux types d'excitation ont été utilisés dans les expériences, le bombardement électronique et l'excitation par laser. Dans le premier cas, nous avons utilisé le système mis au point au laboratoire par J.M. Debever (voir thèse). La variation de la tension d'accélération (12 kV - 23 kV) permet d'avoir différentes profondeurs de pénétration et la variation de la température du filament émetteur d'électrons change l'intensité de l'excitation. La mauvaise conductivité des échantillons à basse température a limité, à cause de l'accumulation des charges, l'intensité utilisable et nous a conduit à effectuer certaines métallisations en surface afin de mieux évacuer l'excès d'électrons.

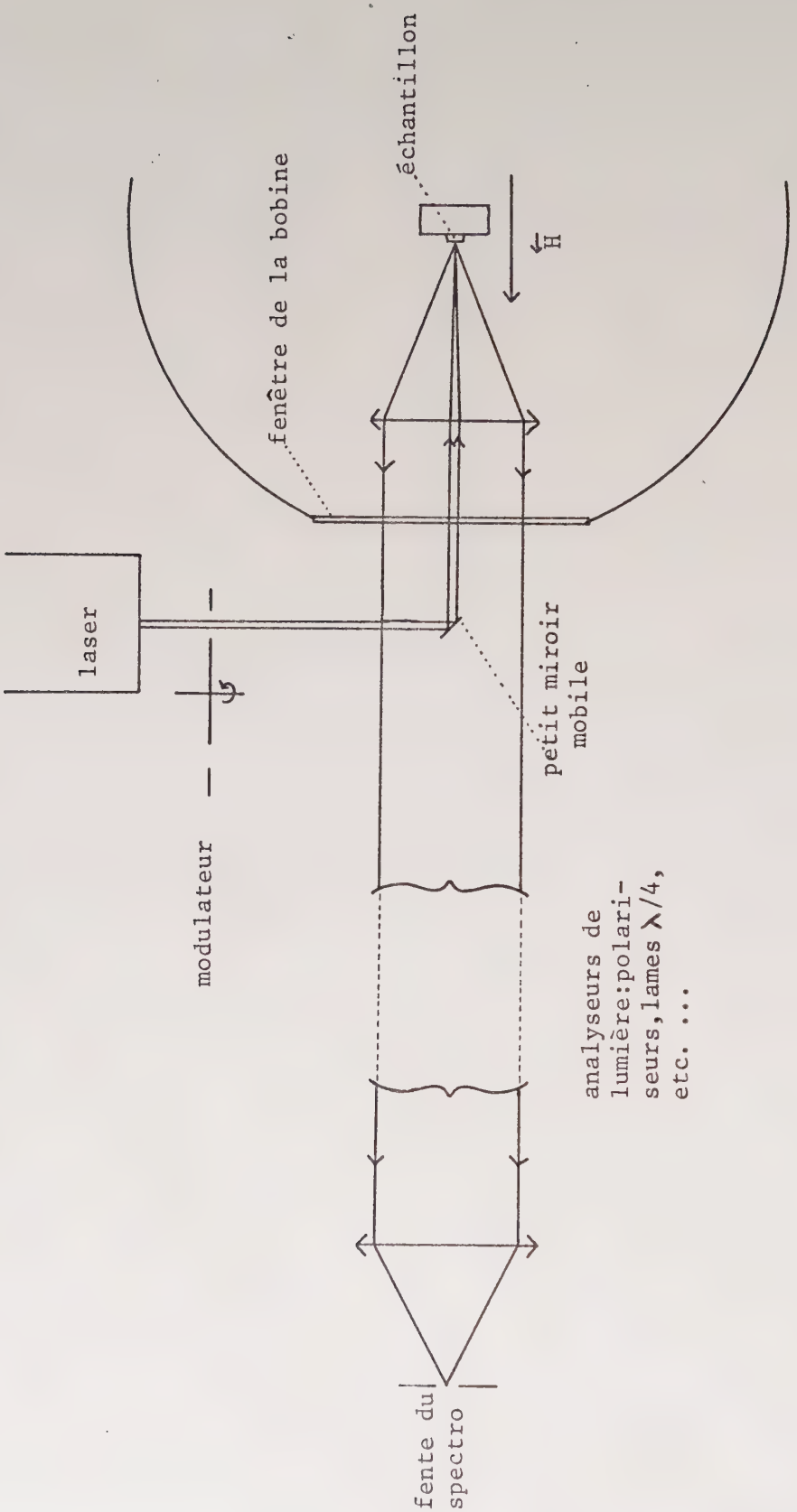
Pour l'excitation optique, c'est le laser Hélium-Cadmium 185 mono-isotopique de Spectra Physics qui a principalement servi. Il donne une raie bleue à 4416 A° (∿ 60 mW) et une raie ultraviolette à 3250 A° (∿ 10 mW) dont le fais-

ceau a pour divergence 0,5 milliradions (tache de focalisation de 50 μ de diamètre pour une lentille de distance focale 10 cm). Pour les spectres d'excitation nous avons utilisé une lampe à vapeur de Xénon (75 W) ou une lampe à filament de tungstène suivie d'un spectroscope. Pour certaines expériences, nous nous sommes servis d'un laser Argon, Spectra Physics 166, d'un laser Krypton, S.P. 164,et d'un laser Helium Néon (60 mW à 6328 A°).

L'échantillon est refroidi entre 1,7°K et 150°K environ grâce à différents cryostats : cryostat à immersion dont la fenêtre est un tube vertical en quartz (domaine de travail : T < 2,2°K), cryostat à doigt froid simple pour refroidissement par contact (entre 1,7°K et 4,2°K), cryostat où on établit un gradient de température entre le bain d'hélium et l'extrémité d'un doigt froid un peu plus long et chauffé au bout selon la température désirée (4°K → 10°K), cryostat sans azote à température variable à immersion dans le gaz ; celui-ci est le premier de ce genre réalisé par G. Corbel pour le laboratoire ; les différents caches en cuivre entre l'extérieur et le bain d'hélium sont refroidis par le gaz hélium qui provient du liquide à 4,2°K et traverse un système de chicanes avant de passer dans la récupération. Le refroidissement de l'échantillon entre 10°K et 150°K est obtenu par l'hélium gazeux pompé à travers une perte en charge avec une vitesse régulée électroniquement. C'est une adaptation du système à température variable pour refroidissement par contact de A. Bonnot (voir thèse), mais le refroidissement par le gaz assure une meilleure température de l'échantillon dans le cas où celui-ci est un mauvais conducteur thermique. Dans tous les cas ci-dessus, le corps est collé à la laque d'argent (Ag est le meilleur conducteur thermique à basse température) sur un support massif en cuivre. Quand nécessaire, la température est mesurée par une résistance Allen - Bradley insérée dans le support en cuivre, juste derrière l'échantillon.

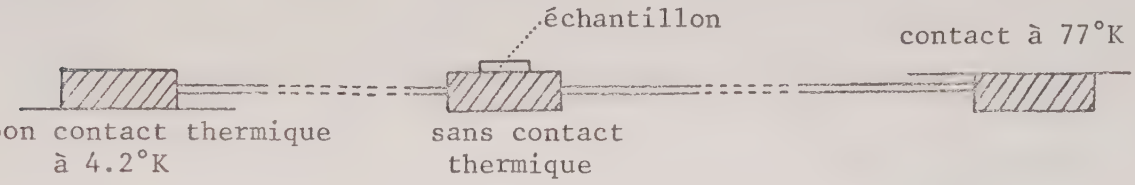
Le signal émis par l'échantillon, après passage dans un spectroscope à réseau (résolution meilleure que 3000) ou à prisme est recueilli sur un photomultiplicateur, soit un EMI 9658 QB à cathode S20 étendue pour l'U.V. le visible et le très proche infrarouge, soit un Radiotechnique 56 CVP à cathode S_1 pour le rouge et le proche infrarouge soit une cellule PbS ; il est ensuite traité par les moyens classiques (détection synchrone ou boxcar intégrateur).

Pour les expériences en champ magnétique, nous avons tout d'abord


échantillon
fenêtre de la bobine
H
laser
petit miroir mobile
modulateur
analyseurs de lumière:polari-seurs, lames λ/4, etc. ...
fente du spectro

- Figure 3 -

utilisé une bobine supraconductrice à champ vertical 0-55 kG. L'échantillon placé sous vide au centre de la bobine, perpendiculairement ou parallèlement à H est refroidi par contact thermique avec le cryostat de la bobine ; en général on obtient une température de l'ordre de 4,2°K mais on peut par ce système réaliser des températures entre 4°K et 77°K malheureusement non variable au cours d'une expérience:



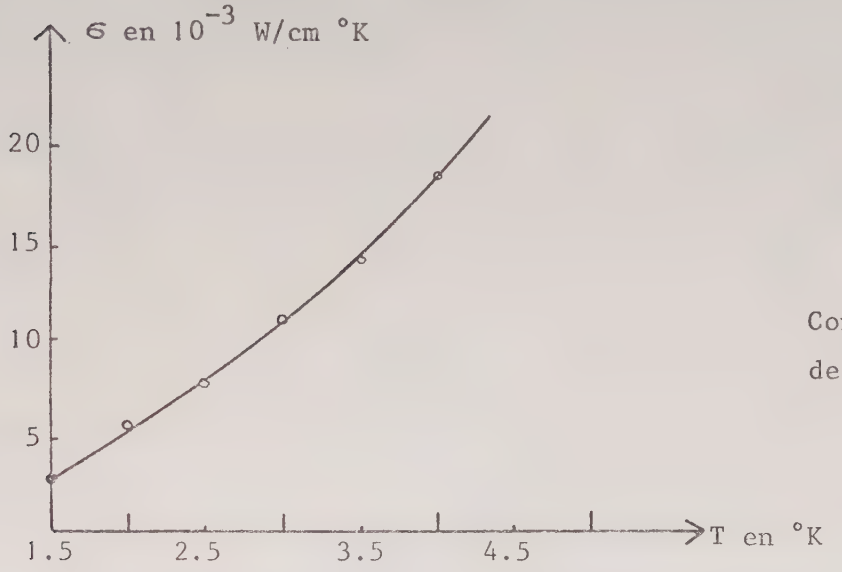
gradient de température le long du fil

Les derniers temps, nous avons pu utiliser une nouvelle bobine supraconductrice à champ horizontal 0-60 kG. Un contre-cryostat est introduit au centre de la bobine dans le vide commun à l'ensemble ; à l'intérieur de ce contre-cryostat, on peut obtenir toutes les températures souhaitées, et ceci indépendamment de celle de la bobine, par différents liquides cryogéniques ou, dans l'avenir, par un système à température continûment variable ; l'échantillon étant dans nos expériences immergé dans l'hélium liquide pompé, sa température était ainsi bien définie. La disposition de l'échantillon et des systèmes optiques est celle donnée par le schéma ci-contre (fig. 3) ; l'accès de la lentille à l'intérieur du vide de la bobine étant impossible en cours d'expérience, nous avons mis au point un déplacement X, Y, Z de l'échantillon afin d'une part d'ajuster la focalisation, d'autre part d'explorer toute la surface de l'échantillon dans le cas où celui-ci n'est pas homogène.

III. Problèmes d'échauffement par l'excitation

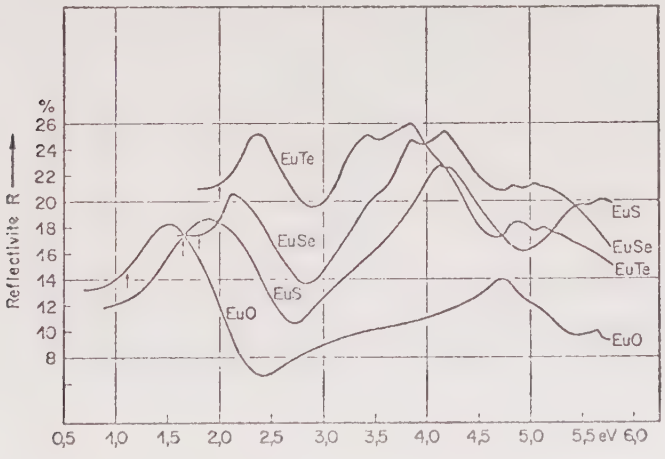
Dans certaines expériences, on a un effet de forte excitation ; malheureusement, celui-ci donne des résultats qui vont un peu dans la même direction que ceux produits par un échauffement ; il a donc fallu déterminer dans quelle

mesure la température de l'échantillon augmente pendant l'excitation, problème qui se pose à cause de la mauvaise conductivité thermique des chalcogénures d'europium.



Conductivité thermique de EuS (réf.14)

Prenons un cas concret que nous avons eu à considérer dans une expérience : on envoie un laser d'une puissance continue telle que après passage à travers les différentes parties en verre (ou en quartz) et après les pertes par réflectivité sur l'échantillon (voir ci-dessous) il reste 50 mW dans l'échantillon.



D'après (20) (les flèches indiquent le seuil d'absorption).

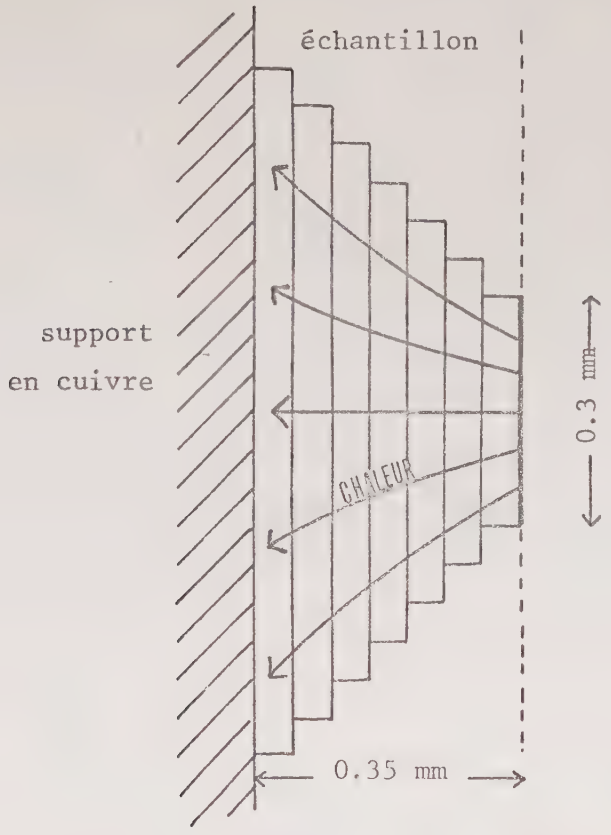
Réflectivité des chalcogénures d'europium à 300°K

Pour EuS et la raie à 5145 A° d'un laser argon, cela représente environ 70 mW à la sortie du laser. L'épaisseur de l'échantillon est de 0,35 mm et

la tache de focalisation a un diamètre d'environ 0,3 mm, ce qui représente une densité d'excitation réelle de 70 W/cm^2. Etant donné les coefficients d'absorption, en gros, toute l'intensité ou presque est absorbée sur 1000 A°, ce qui est une couche très mince par rapport à l'épaisseur du cristal. Dans le cas où l'échantillon est immergé, on peut distinguer pour les calculs trois modes d'évacuation de la chaleur :

1 - Refroidissement par le support en Cu à travers le cristal.

On suppose que le support en Cu est bien à la température du bain qu'on prend égale à 2°K et que le contact thermique support - échantillon est parfait.

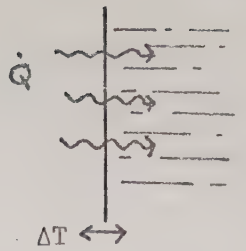


Il y a un gradient de température d'une tranche à l'autre et la conductivité thermique augmente rapidement lorsque la température s'élève. Si on suppose qu'on évacue 40 mW par ce chemin, on obtient en surface T = 8 à 9°K.

2 - Refroidissement par contact avec l'hélium.

Il faut tenir compte de la résistance de Kapitza définie par :

$$R_K = \frac{\Delta T}{Q} \times \text{surface}$$



R_K varie en 1/T et par analogie avec le quartz, le silicium et LiF, on la prendra pour EuS égale à 2 cm^2 °K/W à 2°K.

Si la température en surface est de 8°K, la chaleur évacuée vers l'hélium liquide est

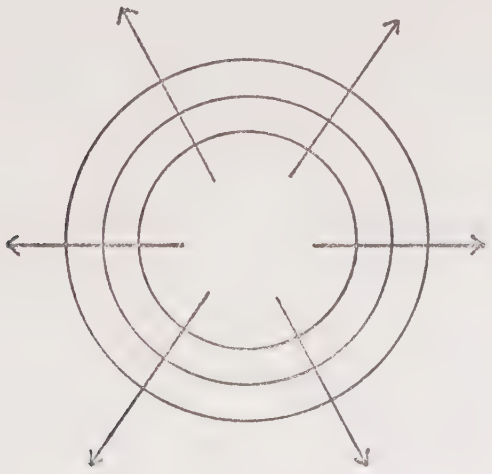
$$P = \frac{\text{surface} \times \Delta T}{R_K}$$

$$P = \frac{9\ 10^{-4} \times 6}{4/8} \simeq 11 \text{ mW}$$

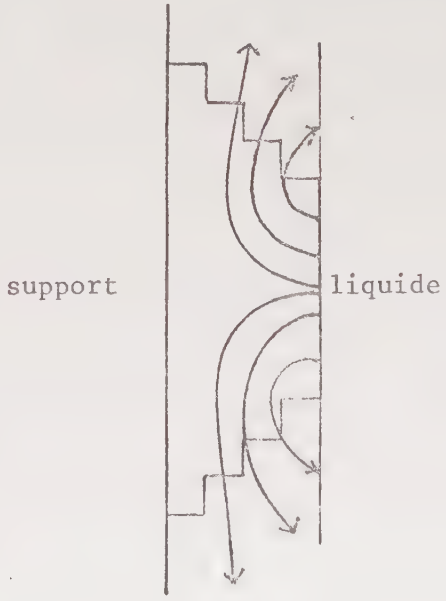
Dans ces conditions, on évacue bien au moins 50 mW rien que par ces deux processus. Remarque : si réellement l'échantillon a une température de surface supérieure à 4,2°K, le problème de l'ébullition de l'hélium existe mais l'absence probable de centre nucléant pour les bulles rend plausible ce calcul, au moins pour les ordres de grandeur.

3 - Refroidissement par les autres parties du cristal.

La partie échauffée du cristal considérée précédemment est refroidie par les autres parties du cristal elles-mêmes refroidies par le bain d'hélium ou le support.



Vue de face



Vue de profil

La température de 8°K trouvée précédemment pour une puissance de 50 mW est donc un gros majorant.

On peut remarquer que la plus ou moins bonne focalisation a une grande importance car elle joue sur la taille de la surface qui évacue la chaleur.

Dans la plupart des expériences, l'échantillon est immergé dans l'hélium pompé et la puissance du laser utilisé est inférieure à 10 mW ; on peut donc affirmer dans ces cas-là que la température du cristal n'est pas supérieure à 2°K. Lorsque la puissance du laser est plus importante (jusqu'à 200 mW) et ceci dans quelques expériences particulières, nous avons effectivement observé des effets d'échauffement, même pour un cristal immergé, dont il a fallu tenir compte dans les résultats. Enfin lorsque l'échantillon est dans le vide ou dans le gaz, nous avons dû parfois défocaliser un faisceau laser pourtant pas extrêmement puissant pour être certains que le cristal soit bien à la température (connue et contrôlée) du support.

RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS L'ULTRAVIOLET

En étudiant la cathodoluminescence de EuS et EuSe, nous avons eu la surprise d'observer des raies ultraviolettes, bien au-dessus du gap, fines et relativement intenses. Etant donné leur position en énergie, leur allure et leur comportement, nous les avons identifiées comme des transitions à l'intérieur de la couche 4f, identification confirmée très peu de temps après dans une publication de Tsu et Esaki (réf.69, 70).

I. Nature de la transition

a) les niveaux

Dans l'état de base, les sept électrons 4f ont leurs spins parallèles entre eux à cause de la règle de Hund ; plus précisément, par suite du principe de Pauli, l'énergie de répulsion de ces électrons est minimisée lorsque les spins sont parallèles.

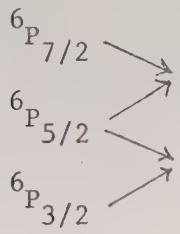
Un de ces électrons 4f peut retourner son spin par rapport aux six autres électrons tout en restant dans la couche interne. Ce nouvel état électronique est à plus haute énergie que l'état de base. On a toujours 7 électrons 4f mais le spin total est cette fois $S = (6-1) \times \frac{1}{2} = \frac{5}{2}$. La partie orbitale ne reste plus L = 0 mais devient L = 1 (état P) ou L = 6 (état I) ou L = 2 (état D) (réf.1, 71). Par la suite, on ne s'occupera que de l'état P qui est le plus bas des niveaux excités mais il y aurait peu de choses à changer pour considérer les autres états.

Le couplage spin-orbite de type Russel-Saunders donne :

$$L = 1 \quad S = \frac{5}{2} \Longrightarrow \begin{cases} J = \frac{7}{2} & {}^6P_{7/2} \\ J = \frac{5}{2} & {}^6P_{5/2} \\ J = \frac{3}{2} & {}^6P_{3/2} \end{cases}$$

La valeur de la constante de couplage spin-orbite pour Eu^{2+} peut être obtenue à partir de celle de Gd^{3+} (1534 ou 1480) qui est isoélectronique avec Eu^{2+} (même configuration électronique, seule différence : le noyau) et du rapport calculé entre les deux : 0,82 (réf.72). Cela permet de prévoir l'écart

entre les différents états ^6P_J à partir des résultats expérimentaux connus pour Gd^{3+} (réf.71) :



	Gd^{3+}	Eu^{2+}
$^6P_{7/2}$ →	74,06 meV	60,7 meV
$^6P_{5/2}$ →	71,57 meV	58,7 meV
$^6P_{3/2}$		

Le champ cristallin a un effet très faible sur les niveaux 4f par suite de l'écrantage par les électrons 5s et 5p. C'est une petite perturbation par rapport au couplage spin-orbite : par exemple, pour Eu^{2+} dans $KMgF_3$ et $NaMgF_3$ (réf.73), il est de 0,4 à 1,2 meV dans les états $L \neq 0$ et inférieur à 0,1 meV pour l'état de base $L = 0$. Les détails sont développés dans l'appendice I, ainsi que les règles de sélection données par la théorie des groupes (on y verra que la restriction de la symétrie sphérique à une symétrie cubique ne réduit pas les possibilités de transition).

b) la transition

Une transition dipolaire électrique entre le premier niveau excité ^6P_J et l'état de base $^8S_{7/2}$ est interdite pour deux raisons :

- l'état initial et l'état final ont la même parité : ce sont tous deux des états $(4f)^7$
- il n'y a pas conservation du spin total dans la transition $S = 5/2 \rightarrow S = 7/2$

Or expérimentalement, on voit cette transition avec parfois une intensité assez forte. C'est donc qu'il s'exerce des perturbations importantes qu'il est intéressant de déterminer. Dans ce problème, on est très tenté par la question de savoir si le caractère magnétique de ces orbitales est en cause et on verra que c'est en bonne partie le cas. Néanmoins on peut aussi envisager différents mécanismes de perturbation, chacun permettant de lever une des deux interdictions, rarement les deux à la fois.

1 - On peut penser à une transition dipolaire magnétique pour laquelle la règle de parité est satisfaite (car dans ce cas l'opérateur est pair lui aussi) mais pas la règle de conservation du spin.

2 - Un champ électrique tel que l'ion où se fait la transition n'est plus un centre de symétrie (voisin ionisé ou excité, impuretés, dislocations, surfaces, etc...) mélange les orbitales 4f avec des orbitales de parité différente et lève la première interdiction.

3 - On peut aussi penser à un phonon (voir appendice II) qui aiderait à s'affranchir de l'interdiction de parité, mais sans oublier que l'écrantage des couches internes 4f rend celles-ci moins soumises que d'autres à l'influence des phonons (réf.74).

4 - Un mélange de configurations par suite du couplage spin-orbite intermédiaire mélange les états $^8S_{7/2}$, les états ^6P_J et d'autres et donne un moyen de ne plus avoir à conserver le S total puisque celui-ci n'est plus un bon nombre quantique.

5 - Les interactions d'échange font que le spin d'un ion seul n'est plus défini quantiquement (analogie avec le cas du couplage spin-orbite intermédiaire), mais que seul le spin de l'ensemble compte et moyennant certaines conservations totales, la deuxième interdiction est levée ; on verra qu'on a alors affaire à un magnon*. Le couplage par échange avec une configuration de parité différente lèvera en même temps la première interdiction.

Selon que tel ou tel mécanisme aura plus de force que les autres, on pourra dire que la transition se produit de telle ou telle façon (parfois il pourra y avoir superposition des effets). Les expériences ont montré que les interactions d'échange jouent un rôle prépondérant et que pour la première fois dans un ferromagnétique, on observe une transition avec magnon.

II. Résultats expérimentaux

1) Raies observées en photoluminescence

On observe dans EuO, EuS, EuSe et EuTe des raies semblables (fig.4) à peu près aux mêmes énergies, ce qui est normal puisqu'il s'agit de couches 4f relativement peu soumises aux différences entre cristaux.

---

* Pour une vue d'ensemble des transitions avec magnon dans les antiferromagnétiques, voir réf. 75 → 86.

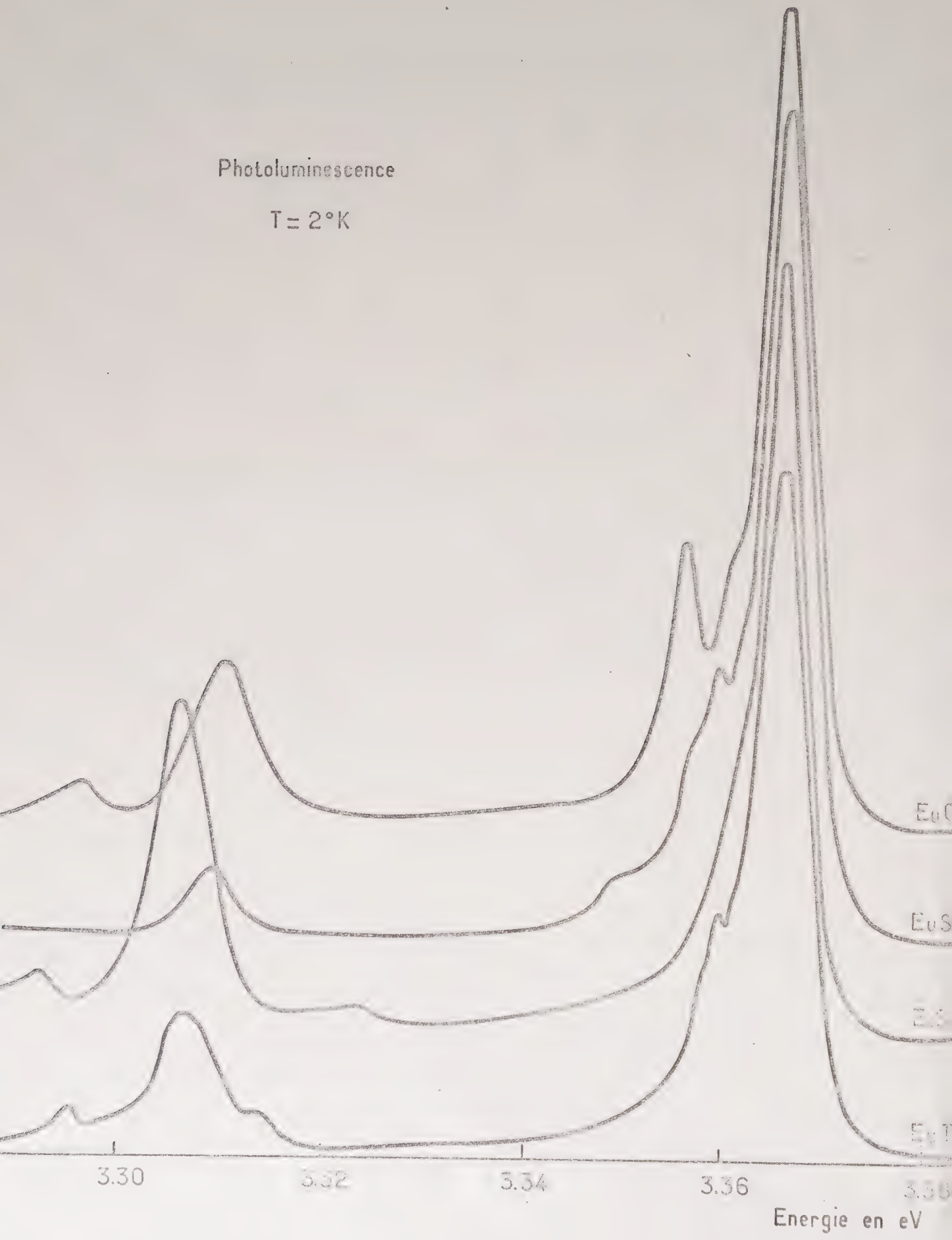


Figure 4

Examinons le cas de EuO. On observe deux groupes de raies (fig.4 et 5) ; celui à plus haute énergie comporte principalement une grande raie dont le maximum à 2°K est à 3,367 eV (valeur reproductible à mieux d'un meV pour un cristal normal d'EuO, EuS, EuSe ou EuTe) et a une largeur de 4 à 5 meV, des raies "satellites" plus fines à plus basse énergie (3,365 eV, 3,362 eV, 3,357 eV, 3,351 eV) (selon les conditions expérimentales elles apparaissent plus ou moins bien et leur position en énergie ne peut être déterminée avec autant de rigueur que pour la grande raie) et une (ou deux?) à plus haute énergie (3,373 eV) visible seulement à température intermédiaire. Cet ensemble est très reproductible d'un corps à l'autre et présente d'intéressantes variations avec la température, l'intensité, etc...

Le groupe de raies à plus basse énergie se situe vers 3,30 - 3,31 eV et comporte selon les cas de une à trois ou quatre raies ; il n'est pas très reproductible, pas très intense et ne présente pas de grosses variations, ce qui fait que notre intérêt ne s'est pas particulièrement porté sur lui.

Les raies à 3,31 eV s'identifient aux transitions partant du niveau $^6P_{7/2}$ et les raies à 3,37 eV à celles venant du niveau $^6P_{5/2}$, l'écart de (60±5)meV entre les deux ayant la valeur prévue par le couplage spin-orbite. On n'espère pas voir la transition à partir du niveau $^6P_{3/2}$ car la condition $\Delta J = 2$ la rend encore moins probable que les autres.

Il n'a pas été possible de faire des spectres d'excitation sur ces raies; bien que en général excitées avec le laser He-Cd (3250 A°) elles sont aussi observées quand on utilise un laser Argon (3511 A° et 3638 A°).

2) Dépendance avec le point excité

Quel que soit le point excité sur l'échantillon (d'un cristal normal bien sûr), quelle que soit l'origine du cristal, on a toujours en luminescence le même spectre, mais ce qui change énormément d'un point à un autre, c'est l'intensité avec laquelle il est émis ; à certains endroits, il est si faible qu'il n'est pas détectable. Les régions de bon rendement radiatif sont assez localisées et généralement plutôt situées près d'un bord ou d'une saute de plan de clivage*; néanmoins ceci n'est pas absolument systématique. R.L. Fork (réf.87 et communication privée) a montré qu'il obtenait le meilleur rendement

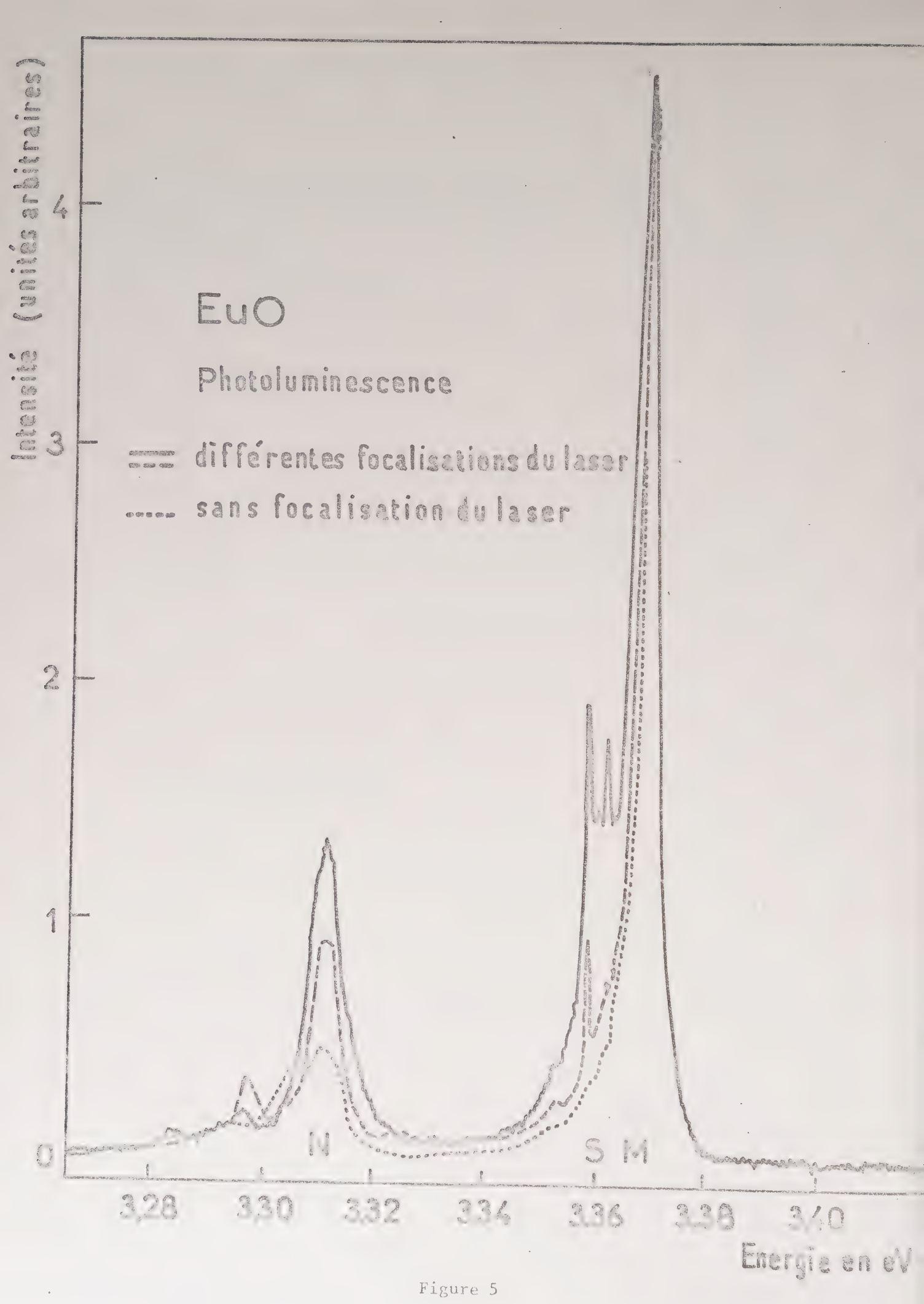

Intensité (unités arbitraires)
4
3
2
1
0
EuO
Photoluminescence
différentes focalisations du laser
sans focalisation du laser
N
S
M
3,28
3,30
3,32
3,34
3,36
3,38
3,40
Energie en eV

Figure 5

possible sur des mini-cristaux de moins de 5 μ obtenus par fractionnement d'un gros monocristal ; cependant toutes les précautions ont été prises pour prouver qu'il s'agit bien d'une transition sur l'ion europium. Cette variation de l'intensité avec la partie du cristal excitée n'est pas incompatible avec une transition intrinsèque, le caractère doublement interdit du processus justifiant la nécessité de facteurs supplémentaires pour rendre l'intensité de la raie suffisante à l'observation.

3) Dépendance avec l'intensité d'excitation

La grande raie vers 3,37 eV (qu'on appellera désormais M) a son intensité qui varie linéairement avec l'excitation. L'ensemble de raies vers 3,31 eV (N) a une dépendance un peu plus forte, plutôt quadratique. Un moyen entre autres de faire varier la densité d'excitation est de plus ou moins bien focaliser le faisceau du laser. Les raies satellites S n'apparaissent nettement que lorsque le laser est bien focalisé (fig.5). Certains facteurs ont gêné une analyse quantitative précise mais il semble bien qu'elles soient quadratiques avec l'intensité.

4) Cathodoluminescence

La différence marquante entre la photoluminescence et la cathodoluminescence est que dans cette dernière, ce sont les raies S qui sont les plus importantes (fig.6). On identifie les raies S et M dans chacune des deux méthodes par le fait que dans les deux cas elles sont à la même énergie et ont le même comportement avec la température.

Dans l'étude de l'intensité des raies en fonction du nombre d'électrons bombardés sur l'échantillon, nous avons porté la hauteur des raies non pas directement en fonction du courant (le changement de l'intensité utilisée peut entraîner des modifications dans la focalisation des électrons et fausser les estimations de densité d'excitation) mais en fonction de la hauteur de la raie M qui a été reconnue linéaire avec l'excitation du laser. On trouve aussi bien pour N que pour S une loi du type $I = (I_M)^{1.3}$. Il est possible que l'estimation de la hauteur de la raie M ne soit pas correcte car elle n'est qu'un

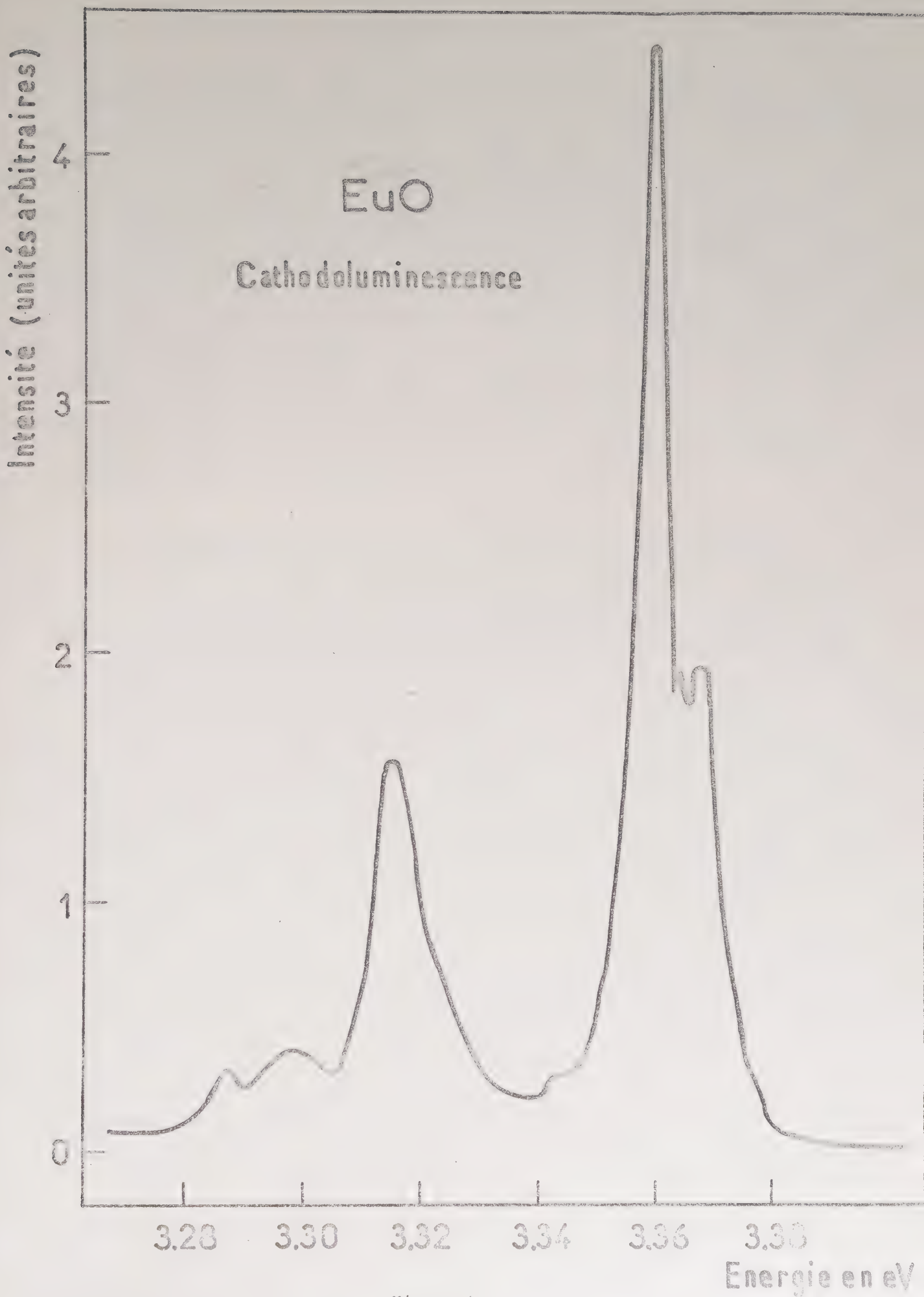

EuO
Cathodoluminescence
Intensité (unités arbitraires)
0
1
2
3
4
3.28
3.30
3.32
3.34
3.36
Energie en eV

Figure 6

épaulement qu'il faut soustraire des raies S mais le résultat obtenu montre d'une part que S et N grandissent plus vite que M avec la densité d'excitation, d'autre part qu'ils en dépendent de la même manière.

Nous avons aussi fait varier la tension d'accélération ce qui change la profondeur de pénétration (de l'ordre de 1 μ dans les expériences usuelles) sans obtenir de modification notable de la forme du signal. Par ailleurs, nous avons aussi mesuré avec une résolution de 20 ns un temps de vie de l'ordre de 30 ns, ce qui est à la limite de la résolution expérimentale et donne plutôt un majorant du temps de vie réel (R.L.Fork (87) a mesuré en photoluminescence un temps de vie de (80 ± 40) ps). Ce temps de vie si court pour une transition interdite s'explique par le fait qu'à la même énergie se trouve le quasi continuum des états $4f^6$ 5d pour lesquels la transition vers l'état de base $4f^7$ est permise.

5) Dépendance de l'énergie de la transition avec la température

Cette étude n'est pas aussi simple qu'il y paraît car les raies s'élargissent et les rapports des raies S se modifient notablement, rendant parfois difficile d'apprécier si telle raie s'est déplacée ou a été progressivement supplantée par une autre à une énergie différente. Par ailleurs, l'intensité de la raie M diminue très rapidement lorsque la température augmente.

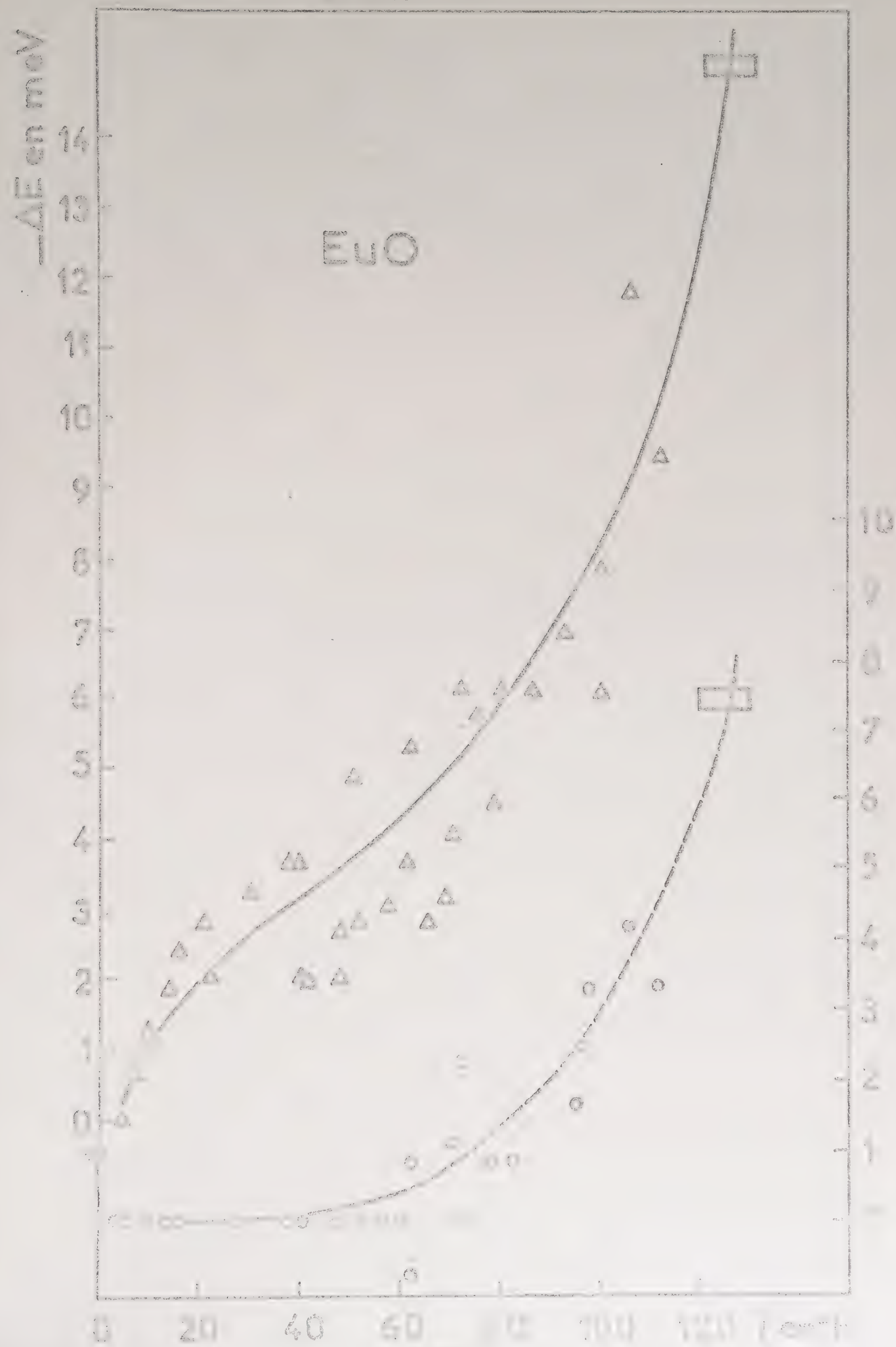
Nous avons d'abord étudié en fonction de T la position en énergie des raies N (3,31 eV à 2°K) et S (3,36 eV à 2°K) en bombardement électronique (fig.7). Pour les raies N, on trouve peu de dépendance sauf aux hautes températures. Par contre pour le maximum des raies S, on trouve d'abord un rapide déplacement qu'il est difficile d'attribuer avec certitude à un déplacement énergie ou à une modification de la forme de raie, puis un comportement semblable à celui de N.

En photoluminescence (fig.8) on trouve pour N le même comportement qu'en cathodoluminescence. La position de M (3,37 eV à 2°K) se déplace un peu plus vite que les autres vers les basses énergies ; les raies satellites S se déplacent aussi vers les basses énergies, peut-être un peu moins rapidement que la raie principale M. (Ces résultats ne tiennent pas compte d'une modification éventuelle de la forme d'une raie qui aurait plusieurs composantes non résolues avec des rapports respectifs variant avec la température).

Déplacement avec la température des raies en cathodoluminescence

△ : raies S

○ : raies N



Déplacement avec la température des raies de photoluminescence

+ / x : raie M Δ : raie S O : raie N

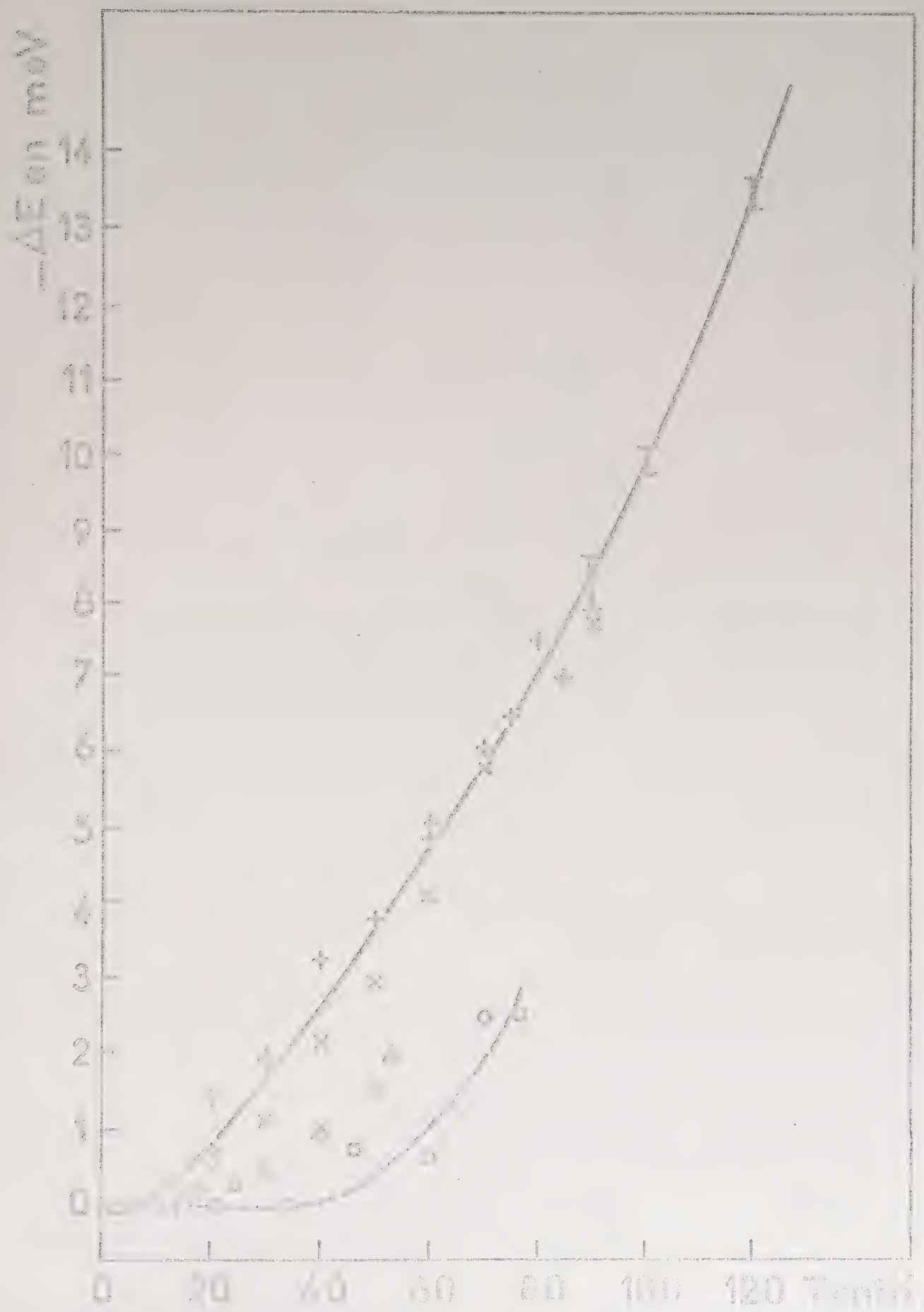


Figure 8

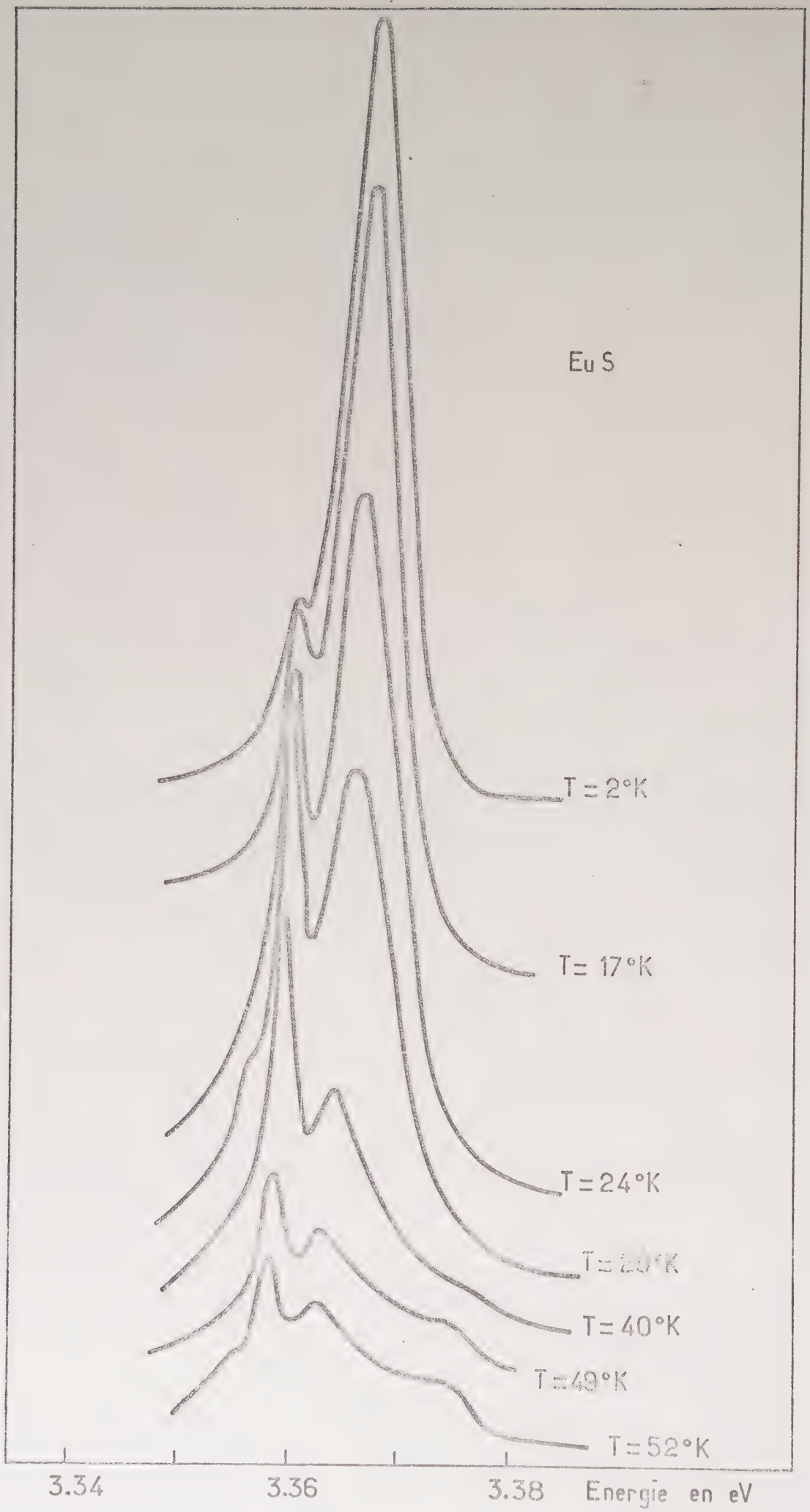


Figure 9

6) Dépendance de l'intensité avec la température

Les figures 9 et 10 donnent une idée générale de la modification du signal de photoluminescence lorsque la température augmente. Quantitativement l'intensité de M décroît très rapidement avec la température avec une loi (pour EuO) du type :

$$I = I_o \exp(-T/22,2) \qquad T \text{ en } °K$$

Par contre (fig 9) l'intensité des satellites augmente en valeur absolue jusque vers 30°K avant de redimînuer ; parmi celles-ci, ce sont les raies à plus haute énergie qui augmentent le plus. On voit même apparaître sur le côté haute énergie de la raie M une nouvelle raie (on en distingue parfois deux) qui croît avec la température. Si on essaye de faire le rapport des intensités entre M et cette nouvelle raie, on trouve une loi du type :

$$I_M/I_{S'} = BT^{-2,5}$$

mais l'imprécision dans les résultats est suffisante pour pouvoir traduire les points expérimentaux par une relation d'un autre type. Il semble que cette nouvelle raie soit du même type que celles qu'on a appelées S mais nous reviendrons sur son interprétation à la fin du chapitre IV.

L'ensemble des raies N (vers 3,31 eV) a une intensité indépendante de la température. Par contre sa largeur à mi-hauteur (mesurée avec une résolution de 0,6 meV) augmente linéairement avec T.

Ce comportement est le même en cathodoluminescence.

7) Action d'un champ magnétique. Polarisation

Il y a un double intérêt à étudier les transitions dans ces composés sous champ magnétique : d'une part cela permet de connaître l'influence sur les niveaux d'un champ magnétique, d'autre part d'aligner les domaines lorsque Euo et EuS sont ferromagnétiques afin de pouvoir étudier les polarisations des raies émises.

A 4,2°K, l'influence d'un champ de 50 kG sur l'énergie de toutes les transitions est nulle à la précision des expériences. De même, on ne constate pas de variation de la largeur des raies.

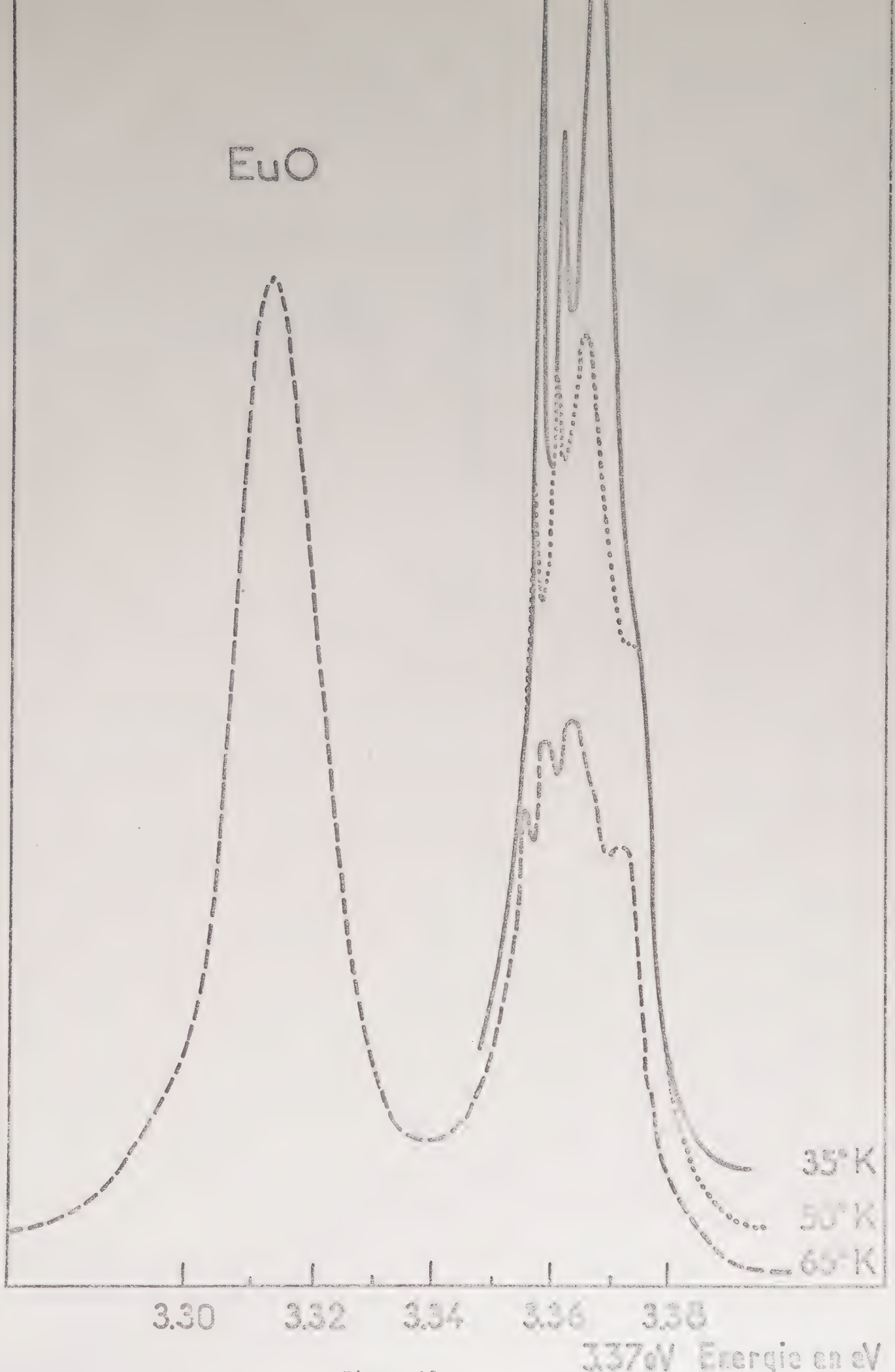


Figure 10

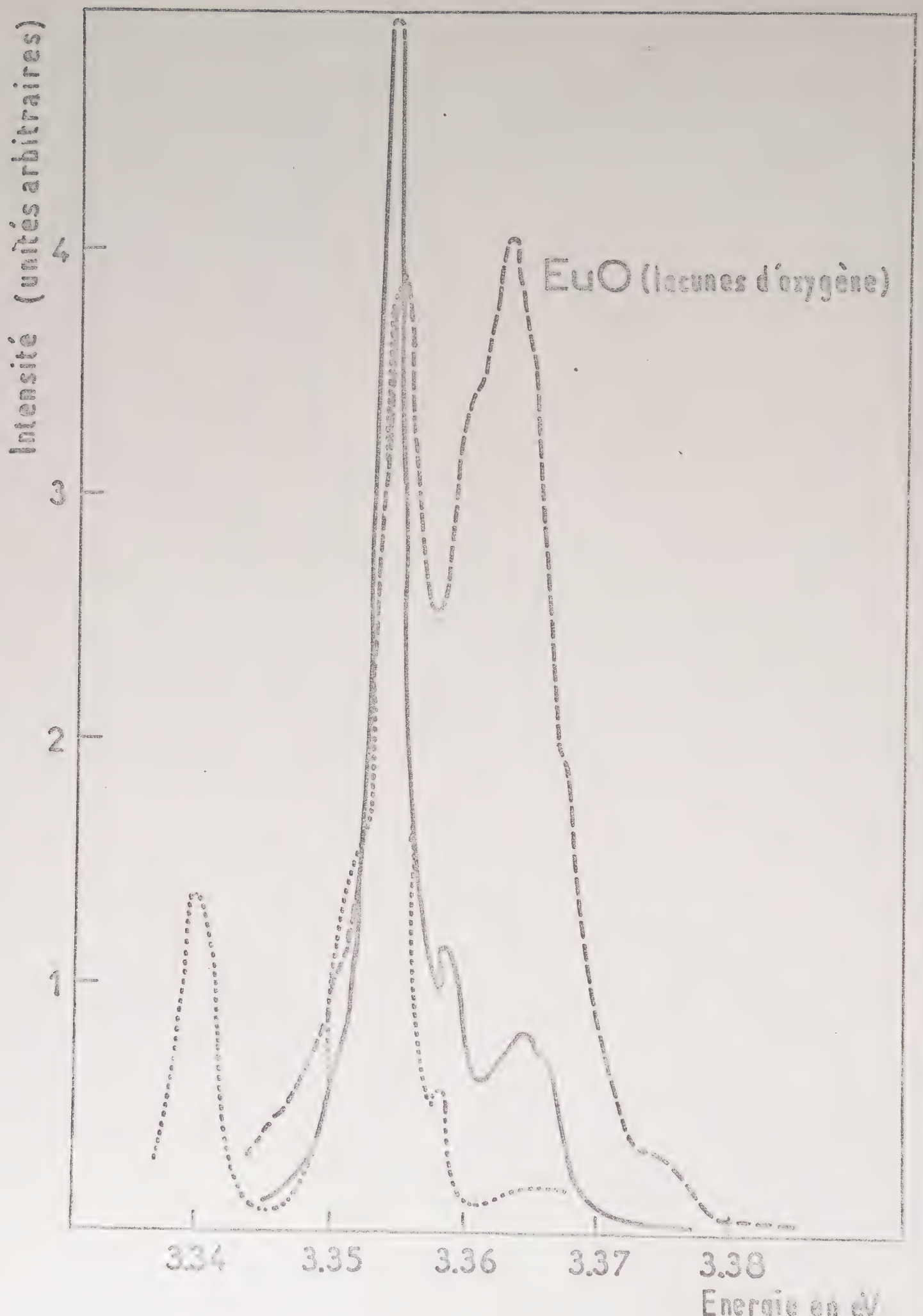

Intensité (unités arbitraires)
1
2
3
4
EuO (lacunes d'oxygène)
3.34
3.35
3.36
3.37
3.38
Energie en eV

Figure 11

A température intermédiaire (∿ 35°K), il n'y a pas non plus de changement notable. La diminution du signal lorsque la température n'est plus très basse gêne pour préciser s'il y a eu ou non modification des rapports d'intensité des raies (entre M et S par exemple, entre les raies satellites...) mais de toute façon cette modification ne serait pas très importante. Cette absence d'effets d'un champ magnétique est cohérente avec les explications proposées plus loin et contribue au faisceau des données expérimentales qui les ont amenées.

A 4,2°K, la grande raie M (excitée par le laser polarisé) ne présente pas de polarisation ni linéaire, ni circulaire ; les raies satellites n'ont pas non plus de polarisation linéaire. Par contre, en configuration de champ perpendiculaire à l'échantillon et donc parallèle à la direction de propagation de la lumière, on observe une polarisation circulaire des raies S (observation faite à 35°K lorsque l'intensité des raies satellites n'est plus faible devant celle de M).

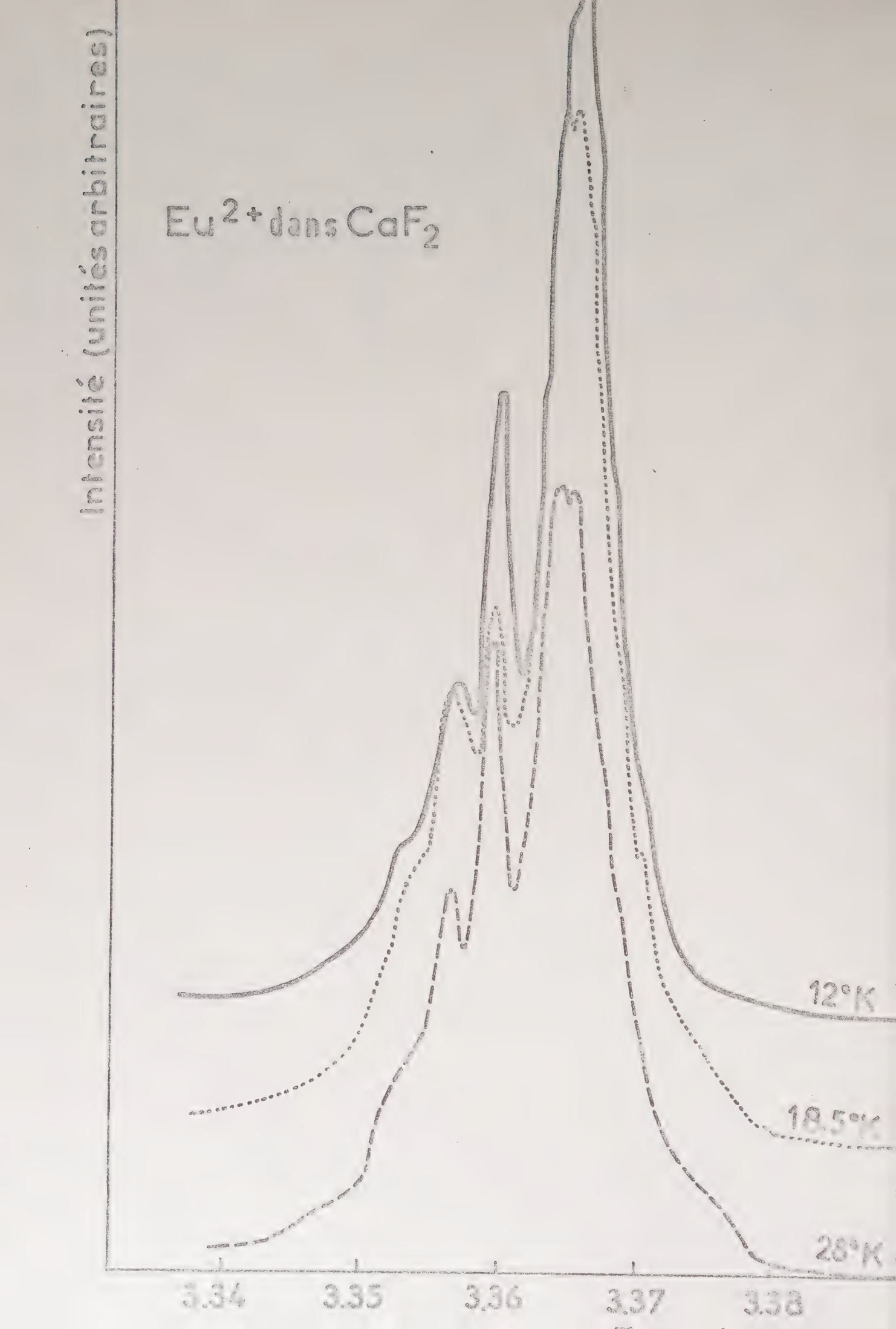
8) Cristaux non stoechiométriques

Par cristaux non stoechiométriques, il faut entendre les cristaux d'EuO des classes I, II, IV et V ou des cristaux d'EuS, EuSe ou EuTe non recuits.

Pour EuO avec un défaut d'europium, le rendement de ces raies ultraviolettes est très mauvais mais le signal subit peu de modification. Par contre pour EuO avec des lacunes d'oxygène, la lumière émise comporte, en plus des raies rouges caractéristiques de Eu^{3+} (plus EuO a un excès d'europium, plus il est hydrophile et a tendance à former un composé oxy-hydraté blanc où l'europium est sous la forme Eu^{3+}), une raie bleue (2,68 eV) large et intense* et les raies ultraviolettes ; celles-ci, selon le point du cristal excité, ont une allure habituelle ou plus souvent voient les raies satellites devenir plus importantes que la raie M ou même présentent un spectre curieux où semble ne plus exister que les raies satellites (fig.11).

---

* Nous avons aussi étudié cette raie bleue spécialement près de la transition métal-isolant qui a lieu vers 60°K dans EuO type IV mais elle ne présente pas de variation particulière au passage de la transition.


Intensité (unités arbitraires)
Eu^{2+} dans CaF_2
12°K
18,5°K
28°K
3.34
3.35
3.36
3.37
3.38

Dans les autres cas, EuSe non recuit par exemple, on trouve peu de modifications du spectre, parfois un léger shift vers les basses énergies.

9) Eu^{2+} dans CaF_2

En excitant un cristal de fluorine dopé à 0,5% avec de l'Eu^{2+}, on observe une luminescence bleue quasi uniforme sur tout le cristal correspondant à la transition 5d → 4f. On observe aussi une luminescence ultraviolette (fig.12), assez semblable à première vue à celle obtenue pour EuO, mais seulement en des points particuliers du cristal.

Dans les expériences faites sur Eu^{2+} dans des matrices cristallines, on peut se trouver dans deux cas distincts :

- le niveau 5d le plus bas est au-dessus du niveau $4f^7$ excité. Dans ces conditions, bien que la transition vers l'état de base soit interdite, on l'observe avec un bon rendement et un temps de vie long de l'ordre de 1 ms (réf.17, 73, 93-97, 99). On obtient en général un grand nombre de raies très fines.
- le niveau 5d a une de ses composantes séparées par le champ cristallin à plus basse énergie que $4f^7(^6P_J)$: on observe alors pratiquement que la transition $4f^6 5d \rightarrow 4f^7$ (sauf réf.87 et ici).

Au-delà de la ressemblance avec EuO pour ce qui concerne la position en énergie et la forme globale des raies, on note les différences suivantes : il y a une grande importance de ce qui a été appelé les raies S dans le spectre (fig.10) ; par ailleurs la grande raie qui se trouve à la position de la raie M (3,37 eV) est visiblement formée de la superposition de plusieurs raies plus petites (on en dénombre quatre ou cinq), ce qui n'apparaît pas dans EuO ; l'ensemble présente une forte dépendance avec la densité d'excitation (les effets d'échauffement sont impossibles à évoquer puisque le cristal est immergé dans l'hélium à 2°K et que sa conductivité thermique est très grande) ; enfin lorsqu'on élève la température, l'intensité du groupe de raies à la même énergie que M diminue nettement moins vite que celle de M dans EuO (fig.13).

On peut en tirer les conclusions suivantes : dans un cristal dopé à 0,5% il existe une possibilité non négligeable de trouver des endroits où les impuretés sont plus regroupées que ne le suggère la densité moyenne (réf.88, 89) ;

Diminution avec la température de l'intensité de la raie à 3.367eV

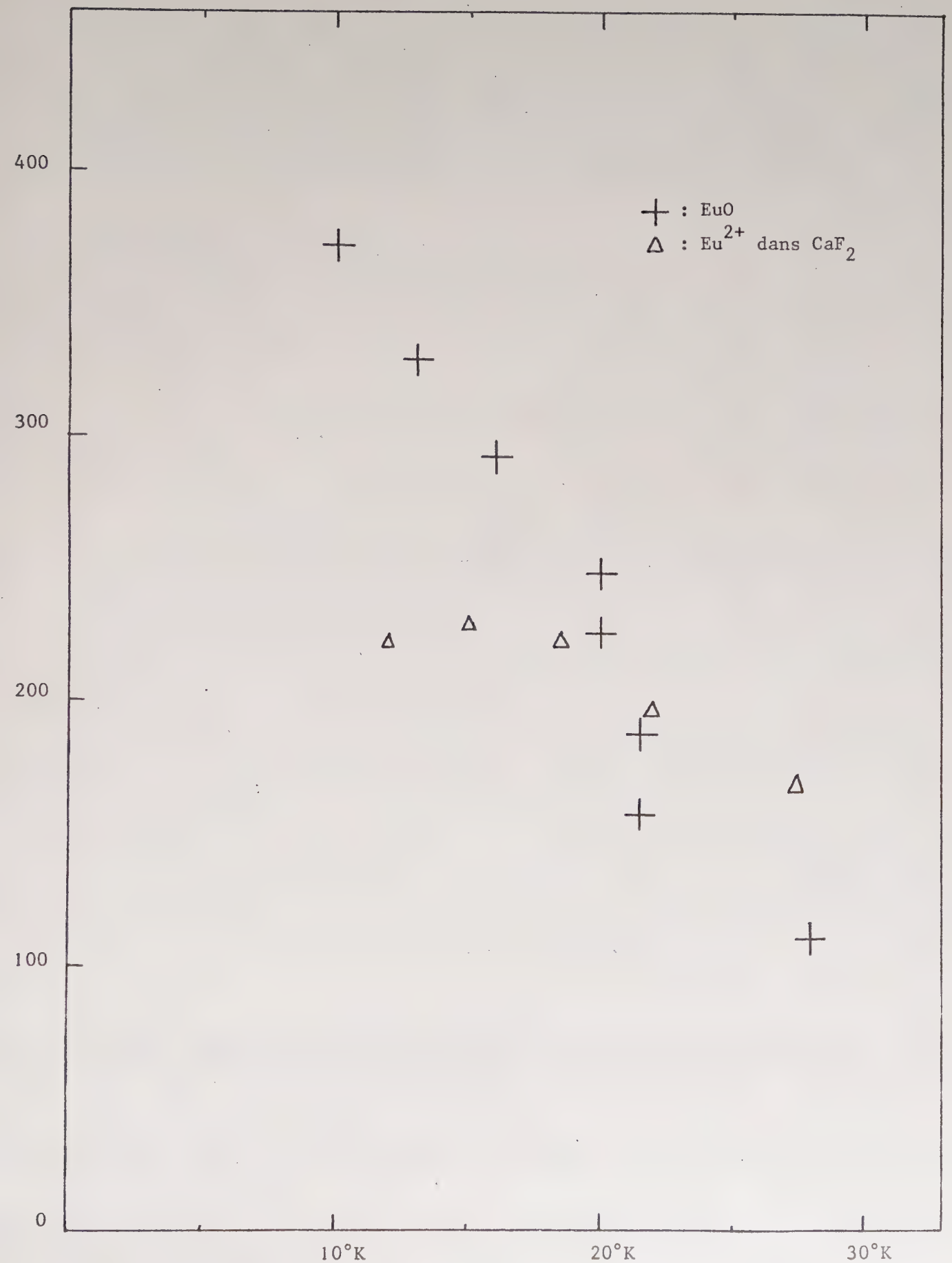


Figure 13

ce serait de ces régions que provient la luminescence U.V. L'ensemble de ce qu'on y observe est surtout des raies du type S ; cette expérience montre d'ailleurs que dans EuO, ce qu'on observe à 3,37 eV est sans doute une superposition de raies S et de la raie M, le rapport de leurs importances étant indiqué par l'intensité des raies S non superposées à M vers 3,36 eV.

III. Conclusion des résultats expérimentaux

De l'ensemble de ces résultats, on peut discerner des transitions de types différents correspondant aux différentes raies ultraviolettes :

- la raie M dont l'intensité diminue très vite avec la température
- les raies satellites S qui sont quadratiques avec l'intensité de l'excitation en photoluminescence et apparaissent mieux en cathodoluminescence
- le groupe des raies N à plus basse énergie.

Il est vraisemblable qu'il existe des raies du groupe S à la même énergie que la raie M mais qu'à basse température elles soient masquées par celle-ci ; cela introduit une certaine incertitude dans l'étude quantitative de M. Nous proposons ici un certain nombre d'explications pour ces transitions que nous justifierons avec plus de précisions après le développement de la partie théorique.

La raie M peut être identifiée à une transition avec émission de magnon ; plus précisément, l'échange entre l'ion excité et ses voisins permet par une conservation globale du spin de délocaliser le défaut de spin sur les autres europiums, défaut de spin qui n'est pas statique mais se propage dans tout le cristal sous forme de magnons. Cela explique l'absence de polarisation et de changement (réf.90) en champ magnétique, la largeur de la raie, la décroissance rapide en température, le fait que cette raie existe pour $^6P_{5/2}$ et non pour $^6P_{7/2}$.

Les raies S apparaissent lorsqu'un europium voisin de l'ion sur lequel se fait la transition se trouve dans un état excité, particulièrement l'état $(4f)^6\ (5d)^1$. Les différentes raies correspondent aux différentes configurations qu'on peut obtenir avec un, puis deux, puis trois... voisins excités. Cela explique leur caractère quadratique ainsi que leur prédominance en bombardement électronique lorsque les excitations des ions sont groupées autour du trajet

de l'électron de 20 keV incident, contrairement à l'excitation optique où chaque photon s'annihile aléatoirement dans le volume excité. Avec un tel processus, la force de la transition est augmentée à la fois par l'anisotropie du champ électrique introduite et par le renforcement de l'échange (Kappers (réf.91) a même montré dans un cas analogue que la modification des processus d'échange avait plus d'influence que celle des champs cristallins).

Les raies N peuvent être expliquées par des transitions dipolaires magnétiques utilisant le couplage spin-orbite intermédiaire, ce qui leur donne peu de dépendance avec les différents facteurs physiques ; on pourrait aussi penser à un mécanisme semblable à celui proposé pour les raies S mais rien ne permet de justifier l'un ou l'autre.

La partie théorique suivante va permettre de discuter les mécanismes des transitions et de justifier les interprétations développées ci-dessus. En effet, nous y avons examiné les processus par lesquels une transition peut avoir lieu entre le niveau $(4f)^7\ ^6P_J$ et le niveau $(4f)^7\ ^8S_{7/2}$ et nous pensons que la plupart des raies observées s'expliquent bien grâce aux plus probables d'entre eux. On montrera aussi comment cette étude théorique a conduit aux dernières expériences ci-après. Néanmoins, étant donné d'une part la difficulté de certaines expériences et la complexité des résultats et d'autre part les moyens que demanderaient les calculs pour être poursuivis numériquement jusqu'au bout, nous ne prétendons pas avoir tout résolu et mettre un point final au problème.

ETUDE DES TRANSITIONS INTERDITES

Le type des transitions étudiées ici est plutôt observé dans des ions disséminés dans un cristal transparent pour la région optique utile (réf.73, 92-99) ; on parle alors d'excitation d'un ion seul puisqu'il y a difficilement transfert de l'énergie au reste du cristal. Lorsque la concentration des ions dans le cristal est plus importante, on a des effets de paires (réf.89, 100, 101) c'est-à-dire que l'ion excité partage son excitation avec son voisin et il faut alors parler des états excités de la paire.

Dans le cas où les ions sont une partie constituante du cristal, il faut considérer les excitations collectives du cristal, c'est-à-dire les excitons, les magnons, etc... Dans le cas des chalcogénures d'europium, pour le type d'excitation considérée, on a affaire aux excitons de type Frenkel c'est-à-dire que les électrons restent fortement liés à un ion donné et que c'est l'excitation localisée qui peut se propager. Le couplage entre les orbitales $(4f)^7$ des différents ions étant relativement faible, la transition ressemblera un peu à celle qui a lieu sur un ion isolé mais il apparaîtra des différences essentielles dues aux couplages entre les ions Eu^{2+}, particulièrement à l'interaction d'échange qui donne les propriétés magnétiques de ces corps.

I. Transitions sur l'ion Eu^{2+} isolé

A) Rappel des règles de sélection

On regarde la recombinaison radiative correspondant à la désexcitation d'un ion europium Eu^{2+} avec :

état excité ^6P_J (S = 5/2 L = 1 J = 7/2 5/2

état fondamental $^8S_{7/2}$ (S = 7/2 L = 0 J = 7/2)

L'élément de matrice de la transition est :

$\langle (4f)^7, {}^8S_{7/2} |$ opérateur de la transition $| (4f)^7, {}^6P_J \rangle$

1 - Dans le cas d'une transition dipolaire électrique, cet opérateur est de la forme*:

$$H_{d.e.} = - \vec{p}.\vec{E}$$

$\vec{E}$ champ électrique supposé homogène sur le volume de l'atome

$\vec{p}$ moment dipolaire électrique = $e\sum_i \vec{r}_i$

Les règles de sélection sont alors :

$$\Delta S = 0 \qquad \Delta L = 0, \pm 1 \qquad \Delta J = 0, \pm 1$$

ce qui n'est pas réalisé ici puisque ΔS n'est pas nul ($\Delta S = 1$). De plus, l'élément de matrice s'annule pour raison de symétrie, les deux fonctions d'onde ayant la même parité ($(-1)^{\ell N} = (-1)^{3\times 7}$ dans les deux cas) et l'opérateur étant impair par rapport à un changement de $\vec{r}$ en $-\vec{r}$.

2 - Dans le cas d'une transition dipolaire magnétique :

$$H_{d.m.} = - \vec{M}.\vec{B}$$

$\vec{M}$ moment dipolaire électrique de l'atome

Cette fois, l'opérateur est pair donc l'interdiction due à la symétrie ne joue plus mais celle sur le spin demeure puisque les règles de sélection sont :

$$\Delta S = 0 \qquad \Delta L = 0 \qquad \Delta J = 0, \pm 1$$

La transition n'étant pas permise au premier ordre entre les deux états de $(4f)^7$, il faut examiner les perturbations qui rendront la transition possible. Par la suite, nous adopterons le formalisme suivant :

état de base $$\Phi_g = \psi_g + \sum_{m \neq g} \frac{\langle \psi_m | V | \psi_g \rangle}{E_g - E_m} \psi_m$$

état excité $$\Phi_e = \psi_e + \sum_{n \neq e} \frac{\langle \psi_n | V | \psi_e \rangle}{E_e - E_n} \psi_n$$

---

* On pourra prendre aussi pour opérateur de la transition dipolaire électrique (réf.102)

$$H_{de} = - \sum_i \frac{q_i}{m_i} \vec{p}_i . \vec{A}(r_i, t)$$

$$H_{de} \simeq - \frac{\vec{A}_o e}{m} . \sum_i \vec{p}_i$$

En le gardant sous la forme d'une somme de moments cinétiques des électrons et non sous la forme dérivée de moments électriques $e\vec{r}_i$, on évitera le problème de la définition de l'origine lorsque deux ions seront en présence.

Dans ces conditions, l'élément de matrice de la transition devient :

$$\langle \phi_g | \mathcal{P} | \phi_e \rangle = \langle \psi_g | \mathcal{P} | \psi_e \rangle + \sum_{m \neq g} \frac{\langle \psi_m | V | \psi_g \rangle \langle \psi_m | \mathcal{P} | \psi_e \rangle}{E_g - E_m} + \sum_{n \neq e} \frac{\langle \psi_g | \mathcal{P} | \psi_n \rangle \langle \psi_n | V | \psi_e \rangle}{E_e - E_n} + \text{termes d'ordre supérieur}$$

Pour alléger la rédaction de ce qui suit, nous n'écrirons souvent que la première étape, étant entendu que l'opérateur de la transition ne sera non nul qu'entre certaines parties des fonctions d'onde.

B) Couplage spin-orbite intermédiaire

L'hamiltonien non relativiste d'une atome à N électrons s'écrie :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{N} \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

Dans l'approximation du champ central, on considère que chaque électron se meut indépendamment dans le champ du noyau et dans un champ central fait des champs de potentiel moyennés sphériquement de chacun des autres électrons :

$$H_{\text{champ central}} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(r_i) \right]$$

$$H_{cc}\, \psi = E_{cc}\, \psi$$

Cette équation peut être séparée en choisissant une solution telle que :

$$\psi = \prod_{i=1}^{N} \phi_i(a^i) \qquad \text{et} \qquad E_{cc} = \sum_{i=1}^{N} E_i$$

Chaque électron satisfaisant l'équation :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \phi(a^i) = E(a^i)\, \phi(a^i)$$

a^i représente l'ensemble des nombres quantiques n ℓ m_ℓ qui spécifient l'état de mouvement d'un électron seul dans un champ central.

$$\phi(a^i) = R_{n\ell}(r)\ Y_{\ell m_\ell}(\theta,\phi)$$

Si on tient compte du spin, on a un autre nombre quantique m_s qui peut prendre les valeurs $\pm \frac{1}{2}$. L'ensemble des nombres quantiques est alors :

$$\alpha_i : (n\ \ell\ m_\ell\ m_s)$$

La fonction d'onde totale est une combinaison linéaire des solutions obtenues en permutant les électrons, qui est antisymétrique dans la permutation simultanée du spin et des coordonnées spatiales de toute paire d'électrons :

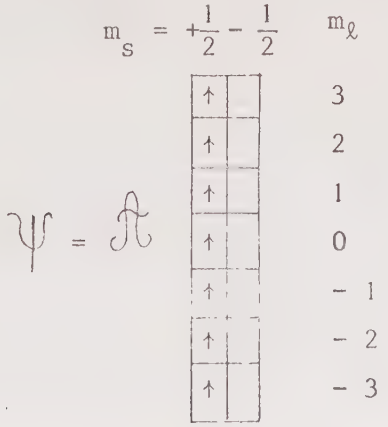
$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\alpha^1) & \phi_2(\alpha^1) \ldots\ldots & \phi_N(\alpha^1) \\ \phi_1(\alpha^2) & \phi_2(\alpha^2) \ldots & \\ \vdots & & \vdots \\ & \ldots & \phi_N(\ ^N) \end{vmatrix}$$ déterminant de Slater

L'état fondamental de l'ion Eu^{2+} est , dans ce cadre, particulièrement simple à écrire. Les couches complètes n'ayant aucun rôle, il reste la couche 4f:

$n = 4$ $\quad \ell = 3$ (état f) pour tous les électrons

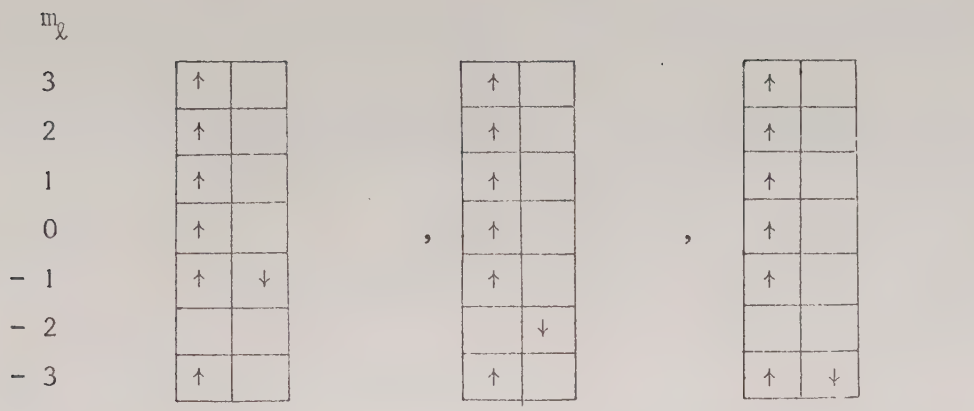
$$\Psi_{\text{totale}} = \mathcal{A}\left[\phi_{m_\ell = 3}(1)\ \phi_{m_\ell = 2}(2) \ldots\ldots \phi_{m_\ell = -3}(7)\right]$$

$\mathcal{A}$ est l'opérateur d'antisymétrisation. On représente souvent Ψ par le schéma:



$S = \frac{7}{2}$ $\quad L = 0$ $\quad M_L = 0$

L'état excité ^6P est une combinaison linéaire (dont les coefficients dépendront du couplage spin-orbite) antisymétrisée de fonctions du type :



L'introduction de corrections relativistes dans l'hamiltonien du système donne des termes de couplage spin-orbite :

$$\sum_i \lambda_i \vec{s}_i . \vec{\ell}_i$$

Selon la force de ce couplage (qui augmente avec Z, le numéro atomique de l'atome), cette perturbation est petite ou non devant le couplage des moments cinétiques orbitaux ou de spin.

1er cas

$$\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$$

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

$$H_{S.O.} = \lambda \vec{L}.\vec{S}$$

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$$

2ème cas

$$H_{SO} = \sum_i \lambda_i \vec{s}_i . \vec{\ell}_i \qquad \vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

On est dans le cas où le couplage $\vec{L}.\vec{S}$ (Russel Saunders) est dominant mais où existe un peu de couplage $\vec{j}\vec{j}$; c'est une situtation de couplage intermédiaire.

L'opérateur $\sum_i \vec{s}_i . \vec{\ell}_i$ commute avec $\vec{J}$ mais pas avec $\vec{S}$ et $\vec{L}$, ni S^2 et L^2 ; J et M restent de bons nombres quantiques mais non L et S. On choisit de nommer le niveau d'énergie par l'ensemble des nombres quantiques de l'état de base prédominant dans sa fonction propre, suivant les notations de Wybourne (réf.103):

$$\Phi(\mathcal{S}\mathcal{L}JM) = \sum_{\alpha SL} \chi(\alpha SLJ) \Psi(\alpha SLJM)$$

On peut avoir la dépendance en J des éléments de matrice de l'interaction :

$$\langle \ell^N \alpha SLJM | \lambda_{n\ell} \sum_{i=1}^{N} (\vec{s}_i . \vec{\ell}_i) | \ell^N \alpha' S'L'JM \rangle = \lambda_{n\ell} (-1)^{J+L+S'} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ S' & S & J \end{Bmatrix}_{6j} \langle \ell^N \alpha SL | \sum_i \vec{s}_i . \vec{\ell}_i | \ell^N \alpha' S'L \rangle$$

$$\text{avec } \lambda_{n\ell} = \int_0^\infty R^2_{n\ell} \, \lambda(r) \, dr$$

Par la théorie des perturbations, on obtient:

$$\Phi(\gamma \mathfrak{L} JM) = \psi(SLJM) + \sum_{(\alpha'L'S') \neq (\alpha LS)} \frac{\langle \ell^N \alpha SLJM | \lambda_{n\ell} \sum \vec{s}_i \vec{\ell}_i | \ell^N \alpha' S'L'JM \rangle}{E(\ell^N \alpha SLJM) - E'} \psi(\ell^N \alpha' S'L'JM)$$

Pour Gd^{3+} (isoélectronique avec Eu^{2+}) il a été calculé (réf.1, 71)

$$\Phi(^8S_{7/2}) = 0{,}986 \, \psi(^8S_{7/2}) + 0{,}163 \, \psi(^6P_{7/2}) + \ldots$$

$$\Phi(^6P_{7/2}) = 0{,}871 \, \psi(^6P_{7/2}) - 0{,}155 \, \psi(^8S_{7/2}) - 0{,}356 \, \psi(^6D_{7/2}) + \ldots$$

$$\Phi(^6P_{5/2}) = 0{,}913 \, \psi(^6P_{5/2}) - 0{,}368 \, \psi(^6D_{5/2}) - \ldots \quad \text{etc...}$$

Rien n'est changé pour la règle de parité (les opérateurs du type $\vec{\ell}.\vec{s}$ ne touchent pas au nombre quantique ℓ) mais par contre des transitions dipolaires magnétiques sont maintenant permises entre les parties des fonctions d'onde correspondant au même spin et au même L.

Remarque (réf.71)

Le couplage spin-orbite intermédiaire ne mélange pas les états I et les états S ou D. On peut ranger les états en deux classes :

classe I ^8S ^6D ^6G ^6I... (séniorité 7 ou 3)

classe II ^6F ^6P ^6H ... (séniorité 5 ou 1)

Il n'y a pas de mélange par action du couplage spin-orbite ou du champ cristallin entre états de la même classe. De même il n'y a pas de mélange entre états de classes différentes par action du champ coulombien ou des interactions orbite-orbite ou spin-spin.

II. Transitions sur une paire d'ions Eu^{2+}

Les mécanismes envisagés précédemment pour un ion isolé restent valables mais le voisinage de deux ions europium en permet de nouveaux. Par ailleurs cela servira de point de départ pour comprendre ce qui se passe dans le cristal lui-même.

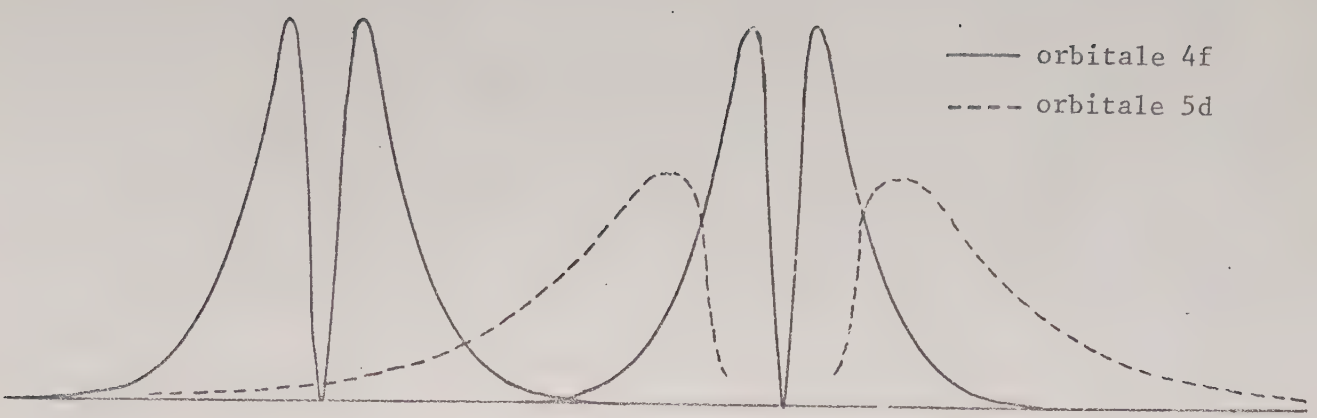
Soit H_A l'hamiltonien de l'ion A (y compris les termes de couplage spin-spin entre électrons de l'ion A) et H_B celui de l'ion B. L'hamiltonien total pour la paire peut être écrit :

$$H = H_A + H_B + W$$

W est le terme d'interaction coulombienne entre les deux ions et leurs électrons ; il donne lieu d'une part à une modification du champ électrostatique dans lequel est placé chacun des ions due à la présence de l'autre (ce terme pour le sel d'europium dans l'état fondamental n'est autre que le champ cristallin déjà inclus dans H_A et H_B) ; d'autre part il est à l'origine de l'interaction d'échange qui s'écrit avec des termes dépendants du spin. Le premier effet est plus facile à traiter que le second car il peut être considéré comme une perturbation électrostatique dont la nature exacte n'a pas à être prise en considération et qui se rajoute à l'hamiltonien de l'ion individuel. Nous allons les examiner séparément.

A) Influence du champ électrostatique

Le traitement qui va suivre s'applique à deux cas physiques : d'une part pour un ion Eu^{2+} dans un cristal comme CaF_2 dont l'environnement n'est pas le cristal hôte mais comprend un autre Eu^{2+} ; d'autre part dans le cristal même de chalcogénure d'europium quand l'ion Eu^{2+} considéré a un voisin excité en Eu^{3+} ou en configuration $4f^6 5d$. Dans ce dernier cas, à cause du chevauchement des orbitales, l'ion Eu^{2+} considéré "voit" un voisin de charge $2+\varepsilon$, avec $0 \leqslant \varepsilon \leqslant 1$; plus l'électron 5d est délocalisé, plus ε se rapproche de 1. L'effet est le même avec les orbitales 6s, 6p et ...



[110]

Recouvrement des orbitales entre proches voisins dans EuO .

Lorsque l'ion Eu^{2+} est à un centre de symétrie du cristal (CaF_2 ou EuO), le potentiel cristallin de l'hamiltonien H_A est pair dans une opération d'inversion du cristal par rapport à l'ion. Par contre, dans les deux cas cités plus haut, il apparaît un terme V_a asymétrique ; il va pouvoir mélanger des configurations qui ne sont pas de la même parité. Comme il n'a pas d'action sur la partie de spin des fonctions d'onde, S et Sz sont conservés.

Pour les fonctions d'onde correspondant à S = 7/2 :

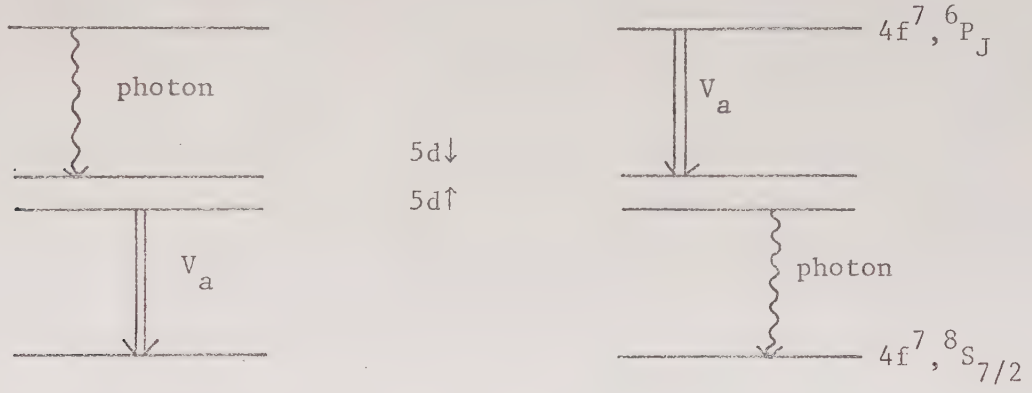
$$\Phi(4f^7, {}^8S_{7/2}) = \psi(4f^7, {}^8S_{7/2}) + \frac{\langle 4f^7, {}^8S_{7/2} | V_a | 4f^6 5d\uparrow \rangle}{E(4f^7, {}^8S_{7/2}) - E(4f^6 5d\uparrow)} \psi(4f^6{}_\uparrow 5d\uparrow)$$

$$+ \frac{\langle 4f^7, {}^8S_{7/2} | V_a | 4f^6 6s\uparrow \rangle}{E(4f^7, {}^8S_{7/2}) - E(4f^6 6s\uparrow)} \psi(4f^6{}_\uparrow 6s\uparrow)$$

$$+ \text{termes moins importants}$$

On a pris comme convention que ψ est la fonction d'onde non perturbée (lorsque l'ion est à un centre de symétrie du cristal) et Φ est la fonction d'onde après perturbation, indicée d'après la fonction non perturbée dont elle découle. On aurait la même chose pour S = 5/2 sauf que ce sont les fonctions $4f^6{}_\uparrow 5d\downarrow$ et $4f^6{}_\uparrow 6s\downarrow$ qui seront couplées aux ${}^6P_J$.

Si on considère maintenant l'effet de cette perturbation en faveur d'une transition optique entre les états $(4f^7, {}^6P_J)$ et $(4f^7, {}^8S_{7/2})$ on voit qu'elle ne change rien aux problèmes de conservation du spin mais ceci mis à part, permet une transition dipolaire électrique (bien plus forte qu'une transition dipolaire magnétique) grâce au mélange avec une orbitale 5d de parité différente de celle de 4f. Par ailleurs, le mécanisme d'inversion de spin pourra avoir lieu entre 5d↓ et 5d↑, ce qui semble plus facile parce que l'électron 5d a un couplage spin-spin moins important avec les 6 électrons 4f restants qu'un électron 4f avec les 6 autres (le recouvrement 4f-5d dans un même atome n'est pas très important, voir fig.p38).



B) Couplage dépendant du spin. Echange

Pour simplifier les notations, on supposera dorénavant qu'il n'y a pas de couplage spin-orbite dans ce problème, ce qui en fait n'est vrai que pour l'état de base. Par extension du cas à deux électrons, on a coutume de représenter l'interaction d'échange entre les électrons de deux ions voisins par un hamiltonien d'Heisenberg :

$$H = \sum_{i=1}^{7} \sum_{j=1}^{7} J_{ij} \vec{s}_i . \vec{s}_j \qquad (1)$$

i et j sont des électrons respectivement des ions A et B. Dans une expression de ce genre, les termes de couplage entre les spins des électrons d'un même ion ne sont pas écrits car ce problème-là est supposé déjà traité. Si J_{ij}, la constante d'échange entre l'électron i de A et l'électron j de B, est la même pour tous, on obtient l'expression usuelle :

$$H = J \sum_{i=1}^{7} \sum_{j=1}^{7} \vec{s}_i . \vec{s}_j$$

$$H = J \vec{S}_A . \vec{S}_B \qquad (2)$$

Un tel hamiltonien d'interaction ne commute plus avec $\vec{S}_A$ et $\vec{S}_B$ mais seulement avec $\vec{S}_A + \vec{S}_B$. Néanmoins $|S_A|$ et $|S_B|$ sont conservés par ce type d'interaction ; c'est grâce à cet hamiltonien qu'on obtient par exemple une description des ondes de spins se propageant dans un cristal magnétique, avec modification de la direction des spins mais non de leur module. Ce n'est donc pas avec une interaction formulée ainsi qu'on pourra coupler deux états du même ion A de spin total différent ($|S_A|$ non conservé).

Si on aboutit à une impasse avec la formulation classique $J \vec{S}_A . \vec{S}_B$, cela vient d'abord de ce qu'on a cessé d'individualiser les électrons à l'intérieur d'un ion pour ne plus considérer que le spin total. C'est un peu analogue au couplage spin-orbite de type Russel Saunders où on fait d'abord $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$, $S = \sum_i \vec{s}_i$ puis $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; si au contraire, on est dans le cas d'un couplage spin-orbite intermédiaire, le couplage $\vec{\ell}_i . \vec{s}_i$ va venir perturber l'étape avant le couplage $\vec{L}\vec{S}$, c'est-à-dire la définition d'un $\vec{L}$ et d'un $\vec{S}$ bien déterminés pour l'état considéré. Pour qu'une situation analogue se produise avec l'interaction d'échange, on voit qu'il ne faut pas partir de l'étape où on a écrit l'hamiltonien sous la forme $J \vec{S}_A . \vec{S}_B$ car ce n'est en fait qu'une étape intermédiaire qui présuppose que les spins S_A et S_B sont bien définis* mais réellement de la définition la plus générale de l'interaction d'échange. Nous allons donc, dans les paragraphes suivants, réexaminer à la base la nature de l'échange ; on verra que la formulation d'Heisenberg ne retient que les termes diagonaux de ce qu'on pourrait appeler l'interaction d'échange généralisée et que cette dernière a aussi des éléments de matrice non nuls entre états de même spin total mais où l'ion A n'a pas forcément le même spin $|S_A|$.

Avant d'entreprendre cette étude de l'échange, on peut montrer rapidement un exemple des résultats auxquels on peut aboutir lorsqu'on ne part pas de l'hamiltonien $J \vec{S}_A . \vec{S}_B$ pour exprimer l'interaction d'échange. Prenons un cas où

---

* Comme pour le cas du couplage spin-orbite intermédiaire, il ne s'agit que d'une perturbation sur un état de spins défini dont la force dépendra entre autres choses de l'écart en énergie des états qu'on mélange. C'est parce que la transition optique est interdite au premier ordre que ces mélanges de configurations de de spins prennent de l'importance.

tous les J_{ij} ne sont pas égaux entre eux. Cela peut être dans le cristal d'EuO par exemple parce qu'un des électrons de A ou de B est dans un état excité (5d, 6s, etc...). Cela peut être aussi dans le cas d'une paire d'Eu^{2+} dans un cristal-hôte parce que les orbitales qui sont dirigées suivant l'axe de liaison des deux ions sont privilégiées au point de vue recouvrement. On pourrait aussi trouver d'autres causes comme un défaut cristallographique qui modifie l'environnement de l'ion où se fait la transition.

Prenons donc le cas où l'électron α de l'ion A n'a pas la même interaction d'échange avec les électrons j de l'ion B :

$$H = J \sum_{i\neq\alpha} \sum_{j=1}^{7} \vec{s}_i . \vec{s}_j + J' \vec{s}\alpha . \sum_{j=1}^{7} \vec{s}_j$$

$$H = J(\vec{S}_A - \vec{s}_\alpha).\vec{S}_B + J' \vec{s}_\alpha . \vec{S}_B$$

$$H = J \vec{S}_A . \vec{S}_B + (J' - J) \vec{s}_\alpha . \vec{S}_B$$

Mathématiquement, on se trouve ramené à un cas analogue à celui du couplage spin-orbite intermédiaire vu précédemment. Dans le cas présent, $|S_A|$ n'est plus conservé et il faut considérer non plus les états individuels des ions A et B mais les états de la paire d'ions ; il y a mélange des configurations $(\vec{S}_A, \vec{S}_B)$ correspondant au même $\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$:

état excité		état après émission du photon	
ion A	ion B	ion A	ion B
$S_A = \frac{5}{2}$ $M_{S_A} = \frac{5}{2}$	$S_B = \frac{7}{2}$ $M_{S_B} = \frac{7}{2}$	$S_A = \frac{7}{2}$ $M_{S_A} = \frac{7}{2}$	$S_B = \frac{7}{2}$ $M_{S_B} = \frac{5}{2}$
		ou $S_A = \frac{7}{2}$ $M_{S_A} = \frac{5}{2}$	$S_B = \frac{7}{2}$ $M_{S_B} = \frac{7}{2}$
$S = 6$ $M_S = 6$		$S = 6$	$M = 6$

C) Nature de l'échange

Pour tenir compte de tous les termes d'échange qui permettront le couplage des états de spin différents, il est préférable de repartir de l'origine de l'interaction afin de prendre en considération les termes non diagonaux non contenus dans une formulation d'Heisenberg classique.

Entre les deux ions et leurs cortèges électroniques s'exercent principalement des forces coulombiennes :

- répulsion des ensembles constitués par les noyaux et les couches complètes (ions nus), attraction des électrons de A par l'ion nu B et vice versa ; ce sont des termes qui rentrent dans l'interaction électrostatique vue précédemment.
- répulsion des électrons i de A et des électrons j de B ; ceci donnera d'une part des termes directs assimilables aux interactions ci-dessus, d'autre part des termes d'échange dépendant du spin venant de ce que la fonction d'on e totale a été antisymétrisée dans l'échange de deux électrons. On obtient ces termes dépendant du spin de la façon suivante :

On suppose traité le problème de l'ion individuel et obtenue la bonne fonction d'onde pour chaque ion ; avant antisymétrisation, celle-ci est une combinaison linéaire de produits du type :

$$R_{n_1}^{\ell_1} \bigvee_{\ell_1}^{m_1} (i_1)\sigma_1(i_1) \ldots R_{n_7}^{\ell_7} \bigvee_{\ell_7}^{m_7} (i_7)\sigma_7(i_7)$$

dont les coefficients dépendent du $\vec{L}_A$ et $\vec{S}_A$ totaux. La fonction d'onde totale, y compris les parties de spin, est antisymétrisée par rapport à l'échange de deux électrons (En l'absence de couplage spin-orbite, les parties orbitales et les parties de spin peuvent s'écrire indépendamment et la partie orbitale sera symétrique ou antisymétrique dans l'échange de deux électrons).

On traite maintenant le problème des deux ions. Si on suit la méthode dite de la liaison de valence (Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Clarendon Press, Oxford 1970), la fonction d'onde totale n'est pas :

$$\psi_{totale} = \mathcal{C}(\vec{S},\vec{L}) \quad \psi_A(i)\ \psi_B(j)$$

combinaison linéaire de produits des fonctions d'onde des deux ions dont les coefficients dépendent de $\vec{L}$ et $\vec{S}$, mais

$$\psi_{totale} = \mathcal{A}_{i\longleftrightarrow j}\, \mathcal{C}(\vec{S},\vec{L})\ \psi_A(i)\ \psi_B(j)$$

où $\mathcal{A}_{i\longleftrightarrow j}$ représente l'antisymétrisation par rapport à l'échange des électrons i de A avec les électrons j de B.

En l'absence d'interaction, les états obtenus par juxtaposition de A et de B sont dégénérés. Par contre si on introduit l'interaction coulombienne entre électrons :

$$W = \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

il apparaît des différences d'énergie entre les différents états définis par $\vec{L}_{total}$ et $\vec{S}_{total}$ (ceux-ci restant les bons nombres quantiques). On les obtient en calculant l'élément de matrice :

$$F = \langle \mathcal{C}\psi_A(i)\ \psi_B(j) | \mathcal{R}_{ij} \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} \mathcal{R}_{ij} | \mathcal{C}\psi_A(i)\ \psi_B(j) \rangle$$

$$F = \langle \mathcal{C}\psi_A(i)\ \psi_B(j) | \sum_{ij} \frac{e^2}{r_{ij}} (\mathcal{R}_{ij})^2 | \mathcal{C}\psi_A(i)\ \psi_B(j) \rangle$$

On retrouverait le formalisme habituel en remarquant que $\tilde{W}$ défini par:

$$\tilde{W} = (\mathcal{R}_{ij})^2 W = W (\mathcal{R}_{ij})^2$$

a des éléments de matrice différents selon la valeur de $\vec{S}$, c'est-à-dire la façon dont se couplent $\vec{S}_A$ et $\vec{S}_B$, c'est-à-dire en gros la valeur de $\vec{S}_A . \vec{S}_B$, ceci à cause de $\mathcal{R}_{ij}$ qui agit différemment sur les parties orbitales selon que la combinaison des spins est elle-même symétrique ou antisymétrique. On remarque que on part d'une interaction indépendante des spins agissant sur une fonction d'onde totale antisymétrisée et qu'on la trouve équivalente à une interaction dépendante des spins agissant sur les fonctions d'onde avant antisymétrisation. (En fait, avec $\tilde{W}$, on a à la fois la partie "directe" indépendante des spins représentant l'interaction coulombienne des nuages de charges et la partie "indirecte" représentant l'échange). Ceci est clair sur le cas bien connu de la molécule d'hydrogène dans l'approximation Heitler-Londor considérée ici (voir par exemple réf.102):

$$\psi_A = |a \pm\rangle$$

$$\psi_B = |b \pm\rangle$$

$$\psi(S = 0) = (1 + P^O_{ji})\ |a\ b\rangle\ (1 - P^S_{ji})\ |+ -\rangle$$

$$\psi(S = 1) = (1 - P^O_{ji})\ |a\ b\rangle\ (1 + P^S_{ji})\ \begin{matrix} |+ +\rangle \\ |+ -\rangle \end{matrix}$$

Ici P^{o}_{ji} est l'opérateur permutation des électrons i et j sur la partie orbitale de la fonction d'onde, P^{S}_{ji} sur les parties de spin. Les éléments de matrice sont pour les parties orbitales :

$$S=0 \quad \langle a\ b|2(1 + P_{ji})\frac{e^2}{r_{ij}}|a\ b\rangle = 2\langle a\ b|\frac{e^2}{r_{ij}}|a\ b\rangle + 2\langle a\ b|\frac{e^2}{r_{ij}}|b\ a\rangle$$

$$S=1 \quad \langle a\ b|2(1 - P_{ji})\frac{e^2}{r_{ij}}|a\ b\rangle = 2\langle a\ b|\frac{e^2}{r_{ij}}|a\ b\rangle - 2\langle a\ b|\frac{e^2}{r_{ij}}|b\ a\rangle$$

La différence d'énergie entre les deux termes correspond à deux fois l'intégrale d'échange J.

D) Couplage d'états de spins différents par échange

Dans le paragraphe précédent, on vient de voir que l'hamiltonien d'Heisenberg n'est en fait que la traduction de différences d'énergie données par les éléments de matrice d'un certain opérateur $\tilde{W}$ entre des états déterminés par un $\vec{S}$ total. Ecrire une interaction du type $J\ \vec{S}_A \vec{S}_B$, cela revient en fait à ne considérer que les éléments de matrice diagonaux (entre mêmes états totaux du système des deux ions). On a vu que cette formulation était mal adaptée au problème présent et cela vient de ce qu'on ne tient compte que des termes diagonaux. En fait, l'opérateur $\tilde{W}$ qui découle de l'origine physique de l'interaction d'échange est plus général que l'opérateur d'Heisenberg et peut, lui, coupler des états $|S_A\ S_B\ \vec{S}\rangle$ et $|S'_A\ S_B\ \vec{S}\rangle$ (élément de matrice non diagonal) ; (remarquons que $\tilde{W}$ contient non seulement l'échange mais aussi l'interaction coulombienne directe, mais dans le problème qui nous intéresse, la partie de $\tilde{W}$ qui ne dépend pas des spins aura des éléments de matrice nuls entre les deux états ci-dessus).

On va calculer l'élément de matrice de l'opérateur $\tilde{W}$ entre les états $|S_A\ S_B\ \vec{S}\rangle$ et $|S'_A\ S_B\ \vec{S}\rangle$ et montrer qu'il n'est pas nul. Etant donné la complexité des notations lorsqu'il s'agit d'un problème à 14 électrons, nous allons d'abord traiter un problème à 4 électrons, deux sur l'ion A, deux sur l'ion B avec l'arrière-pensée que 7 électrons peuvent toujours être ramenés à 1 électron + 6 électrons (grâce aux coefficients de parentage fractionnel). Les électrons provenant de A seront étiquetés 1 et 2, ceux venant de B, 3 et 4.

On ne va pas traiter le problème dans sa généralité totale mais choisir des conditions pour les orbitales des ions A et B qui ressemblent le plus possible à celles de la transition observée sur l'europium.

	ion A	ion B
Etat 1	$S_A = 0 \quad M_A = 0$	$S_B = 1 \quad M_B = 1$
	orbitales a et a' $\begin{cases}\text{soit identiques}\\ \text{soit orthogonales}\end{cases}$	orbitales b et b' orthogonales
	$\psi_A = \frac{1}{2} \lvert aa' + a'a\rangle \lvert\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} \lvert bb' - b'b\rangle \lvert\uparrow\uparrow\rangle$
	$\psi_A = \frac{1}{2} (1 + P^o_{12})\, aa' \lvert\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow\rangle$	$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P^o_{34})\, bb' \lvert\uparrow\uparrow\rangle$

P^o_{12} est l'opérateur permutation sur les parties orbitales seulement.

Etat 2	$S_A = 1 \quad M_A = 1$ ou 0	$S_B = 1 \quad M_B = 0$ ou 1
	orbitales α et a' orthogonales (dans l'état $^8S_{7/2}$, toutes les orbitales 4f ont des nombres quantiques différents)	orbitales b et b' orthogonales
	$\psi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P^o_{12})\alpha a' \begin{cases}\lvert\uparrow\uparrow\rangle\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow\rangle\end{cases}$	$\psi_B = \frac{1}{\sqrt{2}} (1 - P^o_{34})\, bb' \begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}\lvert\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow\rangle\\ \lvert\uparrow\uparrow\rangle\end{cases}$

$$\psi_2^{\text{totale}} = \frac{1}{C_2}\, \mathcal{A}_{ij}\, (1 - P^o_{12})\, (1 - P^o_{34})\alpha a' bb' \left[\uparrow\uparrow(\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow\right]$$

$$\psi_2^{\text{totale}} = \frac{1}{C_1}\, \mathcal{A}_{ij}\, (1 + P^o_{12})\, (1 - P^o_{34})\, aa' bb' \left[(\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow\right]$$

avec $\mathcal{A}_{ij} = 1 - P_{13} - P_{24} - P_{14} - P_{23} + P_{13}P_{24}$

$\frac{1}{C_1}$ et $\frac{1}{C_2}$ sont des facteurs de normalisation. $\mathcal{A}_{ij}$ n'a pas une expression arbitraire mais a été calculée à partir d'un développement de déterminant de Slater.

Dans ces conditions $\tilde{W}$ s'écrit :

$$\tilde{W} = (1 - P_{31} - P_{24} - P_{41} - P_{32} + P_{13}P_{24})^2 \left(\frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}} + \frac{e^2}{r_{41}} + \frac{e^2}{r_{23}} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{34}\right)$$

$$\tilde{W} = 6(1 - P_{31} - P_{24} - P_{41} - P_{32} + P_{13}P_{24})W$$

Le problème est de voir si $\tilde{W}$ a des éléments de matrice non nuls entre ψ_1 et ψ_2 avant antisymétrisation totale :

$$F_{12} = \langle \psi_1 | \tilde{W} | \psi_2 \rangle$$

Les calculs sont assez lourds et le résultat a été reporté en appendice. On trouve pour F_{12} une expression non nulle en général qui comporte des termes d'échange quasi-diagonaux du type :

$$\langle a\ b || b\ \alpha \rangle = \iint a^*(i)\ b^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}}\ b(i)\ \alpha(j)\ d\tau_i\ d\tau_j$$

et des termes ayant un peu moins la forme classique mais multipliés par des intégrales de recouvrement. Pour avoir une idée plus précise de F_{12}, il faut examiner le cas physique particulier car le résultat dépendra fortement du choix des orbitales a, a', b, b' et α et de la distance des deux ions.

E) Application au cas de l'europium

Dans le cas de l'europium, la situation est a priori plus compliquée car le problème comporte 14 électrons au lieu des 4 ci-dessus. L'antisymétrisation de la fonction d'onde totale de deux europiums va donner une combinaison linéaire de produits des fonctions d'onde des deux ions où auront été échangés 0, 2, 4... électrons. Quand on voudra calculer l'élément de matrice de l'interaction coulombienne entre deux états de la "molécule" pour lesquels l'ion A est d'un côté dans l'état $(4f)^7\ ^8S_{7/2}$, et de l'autre dans l'état $(4f)^7\ ^6P_J$, on aura des termes venant des différentes parties de la fonction d'onde totale antisymétrisée

- échange de 0 électrons entre l'ion A et l'ion B : l'élément de matrice est nul car les parties du spin sont orthogonales à cause de l'ion A
- échange de 2 électrons ou plus entre l'ion A et l'ion B : on obtient des éléments de matrice non nuls à condition de prendre soin des par-

ties de spin, c'est-à-dire au moins d'avoir pris l'électron de A qui change de spin parmi les électrons permutants.

Plus le nombre des électrons permutés est important, plus l'ordre par rapport aux intégrales de recouvrement est élevé ; comme celles-ci sont en général très petites (exception faite d'un recouvrement $(4f)_A$-$(5d)_B$ ou $(4f)_A$-$(6s)_B$ mais tous les électrons de B ne peuvent être dans un état excité et même si on utilise ces orbitales comme état virtuel, il est préférable de rester à l'ordre de perturbation le plus faible possible) on peut se contenter d'examiner seulement les termes provenant de l'échange de deux électrons.

Pour l'ion A sur lequel se fait la transition, l'état 1 (état excité) est décrit par la fonction d'onde avant antisymétrisation :

$$\psi(4f^7, {}^6P) = \sum_{\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L}} (4f^6(\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L}), 4f^1;\ SL\} 4f^7 \tau SL) \Phi (4f^6(\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L}) 4f^1; SL)$$

avec $\bar{S} = 6/2$ $\qquad S = 5/2 = \uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$

$\bar{L} = 3,\ 2$ et 4 $\quad L = 1$

L'état $4f^6(\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L})$ est l'état parent à partir duquel en ajoutant un électron on obtient l'état $4f^7$ considéré. $\psi(4f^7)$ est une combinaison linéaire (dont les coefficients dépendent de S, L) de produits de la fonction d'onde à 6 électrons par celle du septième électron (pour les détails, voir Wybourne ref.103). L'antisymétrisation pour les 7 électrons se déduit de celle déjà faite pour les 6 électrons par la relation :

$$\mathcal{A}_n = \frac{1}{n}\left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} P_{in}\right]\mathcal{A}_{n-1} = \frac{1}{n}\mathcal{A}_{n-1}\left[1 - \sum_{i=1}^{n-1} P_{in}\right]$$

L'état 2 de l'ion s'écrit plus simplement :

$$\psi(4f^7\ {}^8S) = \Phi(4f^6\ {}^7F,\ 4f^1\ ;\ L=0\ S=7/2)$$

L'ion B est a priori dans l'état fondamental, c'est-à-dire $(4f)^7\ {}^8S_{7/2}$ Cependant si on ne considère que cet état-là, le recouvrement avec les orbitales 4f de l'ion A est extrêmement faible (10^{-5}) ; il est admis que la force de l'intégrale d'échange entre deux Eu^{2+} dans EuO vient du passage par l'état intermédiaire 5d (virtuel si l'ion B est dans l'état de base,

réel si B est excité) car l'orbitale 5d a un bien meilleur recouvrement avec les orbitales 4f voisines (voir appendice). Pour des raisons d'ordre de grandeur on prend pour l'ion B :

$$\psi_B\ (S = \frac{7}{2}) = \sum_{\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L}} (4f^6(\bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L}),\ 5d\ ;\ SL)\ \phi_B(4f^6\ \bar{\tau}\ \bar{S}\ \bar{L})\ \phi_B(5d)$$

Dans l'état 1 comme dans l'état 2, le spin de 5d est parallèle au spin S = 3 des 6 autres électrons, mais le spin total S = 7/2 peut avoir une projection 7/2, ou 5/2, ou 3/2, etc...

Après avoir précisé ce qu'on appelle état 1 et état 2 pour les deux ions Eu^{2+} et réduit l'hamiltonien d'interaction $\tilde{W}$ aux échanges à deux électrons seulement, l'analogie avec le cas vu précédemment est facile. $\tilde{W}$ couple les états 1 et 2 de l'ensemble des deux ions et on voit apparaître dans l'élément de matrice des termes du type :

$$\langle (4f, Y_3^m)_A (5d)_B \,||\, (5d)_B\ (4f, Y_3^{m'})_A \rangle$$

$$\langle (5d)_B\ (4f)_B \,||\, (4f)_A\ (4f)_B \rangle \langle (4f)_A | (5d)_B \rangle$$

$$\langle (4f, Y_3^m)_A\ (4f\ Y_3^{m'})_A \,||\, (4f\ Y_3^m)_A\ (5d)_B \rangle \langle (4f)_A | (5d)_B \rangle$$

$$\langle (4f)_A\ (4f)_B \,||\, (4f)_A\ (4f)_B \rangle\ \langle (4f)_A | (5d)_B \rangle^2$$

etc...

parmi les plus importants.

On voit donc que deux états de l'ion A de spins différents peuvent être couplés par "interaction d'échange" ; le fait qu'on utilise une orbitale 5d de l'ion B suppose soit que cet Eu^{2+} est dans un état excité, soit qu'il s'agit d'un état intermédiaire et dans ces conditions-là il est nécessaire de rajouter un couplage entre 4f↑ et 5d↑ sur l'ion B (perturbation facile).

F) Transition optique entre deux états de spins différents

Le problème initial, celui de la transition optique entre deux états de l'ion A de spins différents est moins restrictif que le problème traité ci-dessus. On vient de voir comment la fonction d'onde d'un état ① de l'ion A correspondant principalement à un spin $\vec{S}_A$ avait une aussi petite

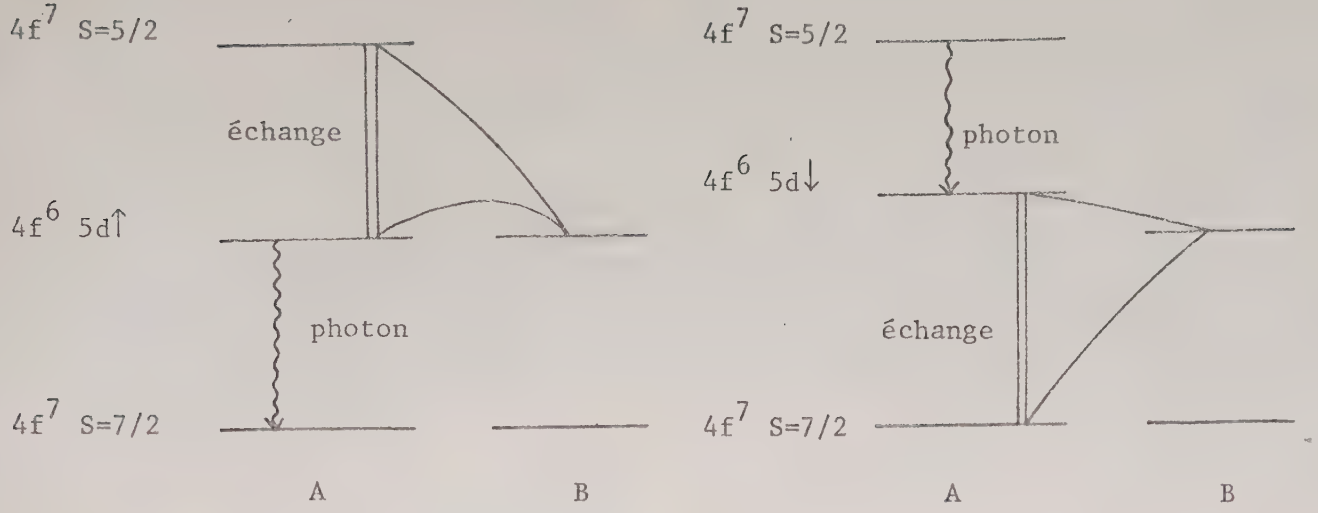
partie correspondant à un état ② de spin S'_A introduite grâce à l'interaction d'échange avec l'ion B ; ① et ② sont les états entre lesquels se fait la transition optique. On peut envisager un état intermédiaire ③ de l'ion A tel que l'état ① soit un peu mélangé avec l'état ③ par l'échange avec l'ion B et que la partie transition optique se fasse entre ② et ③.
En remarquant qu'on cherche une transition dipolaire si possible électrique entre deux états de même spin, on peut aussi penser à coupler par le même type de mécanisme que précédemment un état $(4f)^6_{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}\ (4f)^1_{\downarrow}$ et un état $(4f)^6_{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}(5d)_{\uparrow}$. Ce couplage ne serait pas possible directement sans l'interaction d'échange avec l'ion B car l'interaction coulombienne ne couple pas des états de spins totaux différents. Si on prend pour l'ion B un état $(4f)^7$, la force du couplage, bien qu'un peu plus forte que dans le cas où l'orbitale de l'ion A est 4f et non 5d, reste assez faible. Si on prend pour B un état $(4f)^6$ 5d, la force du couplage est au moins aussi grande si ce n'est plus que celle vue précédemment

$$\psi^1_{\text{totale}}\left[(4f^7,{}^6P)_A\ ,\ (4f^6\ 5d^{\uparrow})_B\right] = \mathcal{C}\psi_A(4f^7,{}^6P)\ \psi_B(4f^6 5d^{\uparrow}) + \frac{\langle \mathcal{C}\psi_A(4f^7,{}^6P)\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})\,|W|\,\mathcal{C}'\psi_A(4f^6 5d^{\uparrow})\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})\rangle}{E(4f^7,{}^6P;4f^6 5d^{\uparrow}) - E(4f^6 5d\ ;4f^6 5d^{\uparrow})}\mathcal{C}'\psi_A(4f^6 5d^{\uparrow})\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})$$

On a utilisé la convention suivante : $4f^6 5d^{\uparrow}$ signifie que l'électron 5d a son spin qui s'ajoute à celui des 6 électrons 4f pour former S = 7/2. $\mathcal{C}$ représente à la fois une combinaison linéaire dont les coefficients dépendent du L et du S totaux et l'antisymétrisation. On aurait de même :

$$\psi^1_{\text{totale}}\left[(4f^7,{}^8S)_A\ (4f^6 5d^{\uparrow})_B\right] = \mathcal{C}\psi_A(4f^7,{}^8S)\ \psi_B(4f^6 5d^{\uparrow}) + \frac{\langle \mathcal{C}\psi_A(4f^7,{}^8S)\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})\,|W|\,\mathcal{C}'\psi_A(4f^6 5d^{\downarrow})\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})\rangle}{E(4f^7,{}^8S;4f^6 5d^{\uparrow}) - E(4f^6 5d^{\downarrow};4f^6 5d^{\uparrow})}\mathcal{C}\psi_A(4f^6 5d^{\downarrow})\psi_B(4f^6 5d^{\uparrow})$$

Suivant le schéma proposé page 32 , on voit que des transitions dipolaires électriques pourront être possibles entre les deux états ① et ②.



Remarque :

Il a toujours été question d'une paire d'Eu^{2+}, par exemple dans un cristal de CaF_2. Dans un cristal d'EuO, l'ion A est centre de symétrie pour l'ensemble des ions B avec lesquels il est couplé. Certains termes s'annuleront donc pour raison de symétrie.

G) Transitions optiques entre les états de la molécule

On vient de voir que l'interaction d'échange couple les états initiaux et finaux à des états intermédiaires avec lesquels la transition dipolaire électrique est permise. Cependant quand on regarde directement l'hamiltonien de la transition optique entre les fonctions d'onde antisymétrisées de la "molécule" formée par les deux ions, on trouve des termes non nuls. Dans ces conditions, on n'a pas eu à faire intervenir l'interaction coulombienne en perturbation. On s'est servi de ce qu'on peut aussi appeler "l'échange" dans la mesure où c'est l'antisymétrisation totale, donc l'échange d'électrons, qui permet cela, mais pas de ce qu'on appelle habituellement l'échange entre les deux ions puisque ce dernier fait intervenir l'interaction coulombienne entre électrons. Dans l'élément de matrice de la transition, on a besoin d'un ordre de perturbation de moins que précédemment, ce qui est a priori favorable à la force de la transition mais il reste à examiner la valeur du nouvel élément de matrice qui peut être beaucoup plus faible que ce qu'on a obtenu auparavant.

Reprenons le cas des 4 électrons sur deux ions A et B. On prend les mêmes fonctions ψ_1 et ψ_2 pour l'ensemble que celles utilisées précédemment. Il faut étudier l'élément de matrice :

$$\langle\psi_1|\sum_j \vec{p}_i|\psi_2\rangle = \frac{48}{C_1C_2}\langle aa'bb'|\,(+P^o_{13} - P^o_{24} + P^o_{14} - P^o_{23})\sum_i \vec{p}_i\,|(\alpha a'-a'\alpha)(bb'-b'$$

Pour ne pas avoir des intégrales de recouvrement ridiculement petites, on suppose que b'est une orbitale 5d de l'ion B alors que b reste une orbitale 4f ce qui amène à considérer b quasiment orthogonale aux orbitales 4f de A. Avec la convention :

$$\langle \ell | m \rangle = \int \ell^*(i) \vec{p}_i \, m(i) \, d\tau_i$$

on trouve l'élément de matrice :

$$\langle \psi_1 | \sum_i \vec{p}_i | \psi_2 \rangle = \frac{48}{C_1 C_2} \left\{ \langle b' | \alpha \rangle \left[\langle b' | a \rangle + \delta_{aa'} \langle b' | a' \rangle \right] + \langle b' | a \rangle \langle b' | \alpha \rangle \right.$$
$$\left. + \langle b' | a' \rangle \left[\langle b' | \alpha \rangle \delta_{aa'} - 2 \langle b' | a' \rangle \delta_{\alpha a} \right] \right\}$$

Ces termes dépendent en gros de carrés des recouvrements entre l'orbitale 5d de l'ion B et les différentes orbitales 4f de l'ion A. Il faut bien sûr rajouter le mécanisme qui permet d'utiliser l'orbitale 5d et non 4f de B mais il est raisonnable de se poser la question des ordres de grandeur relatifs entre la transition optique directe ci-dessus et celle qui utilise l'échange comme perturbation pour coupler des états entre lesquels la transition optique est très forte.

H) Autres possibilités

Bien que les mécanismes de transition envisagés ci-dessus soient les plus probables, la liste des autres possibilités n'est pas épuisée ; par exemple on peut envisager un couplage dipôle - quadrupôle entre les deux ions qui lèverait l'interdiction de parité et un couplage spin-orbite intermédiaire qui lèverait l'interdiction de spin (réf. 100 et réf. 76), un couplage de l'onde de spin avec le moment quadrupolaire de l'ion via le couplage spin-orbite (réf.104 critiquée par 105), etc...

III. Transitions dans un cristal d'EuO, EuS, etc...

A) Excitons et transition

Dans le cas limite du cristal lui-même, on ne peut plus parler d'ions isolés ou de paires, mais il faut considérer les excitations collectives du

cristal : les excitons. Il existe une analogie de formalisme entre l'exciton de Frenkel considéré ici et l'onde de spin ; à partir d'un même état de base total $|G\rangle$ du cristal, on a soit l'excitation électronique d'un ion délocalisée sur le cristal (exciton de Frenkel), soit l'excitation du spin d'un ion qui se propage sur le cristal (onde de spin) ; la transition optique fait passer de l'un à l'autre. Etant donné la façon dont ils sont construits, on peut montrer que le traitement de l'annihilation d'un exciton de Frenkel avec émission d'un photon et d'un magnon se ramène, à des questions de phase près, au traitement de la désexcitation d'une paire d'ions vu précédemment. En utilisant les notations de D.D.Sell et al (réf.76), nous n'en ferons qu'un bref rappel afin de pouvoir introduire ce facteur de phase.

Soit un cristal formé d'ions identiques, n'interagissant pas à l'ordre zéro et n'ayant chacun que deux états propres, l'état de base $|g_n\rangle$ et l'état excité $|e_n\rangle$. La fonction d'onde électronique totale de l'état de base du cristal est :

$$|G\rangle = |\mathcal{A} \prod_1^N g_n\rangle \qquad \mathcal{A}: \text{antisymétrisation}$$

La vraie fonction d'onde totale du cristal avec une excitation n'est pas :

$$|E_n\rangle = |\mathcal{A} e_n \prod_{n\neq j}^{N} g_j\rangle$$

mais

$$|E(k)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^{N} \exp(i\vec{k}.\vec{r}_n)|E_n\rangle$$

parce qu'elle respecte la symétrie de translation, l'excitation pouvant être transférée d'un site à un autre.

Avec un formalisme similaire, l'onde de spin s'écrit comme une superposition linéaire avec un facteur de phase, d'états dans lesquels un ion a son spin non parallèle aux autres qui, eux, sont dans l'état de plus basse énergie. Si l'état de base est l'état d'alignement complet, le magnon est donné par :

$$M(\vec{k}) = a_k^+ |vac\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{i\vec{k}_M.\vec{r}_n}|M_n\rangle$$

avec $|M_n\rangle = S_n^-|G\rangle$

Considérons maintenant la transition dipolaire électrique entre deux états du cristal et supposons qu'au premier ordre elle est interdite. En utilisant la perturbation d'échange entre ions V, l'élément de matrice de la transition est :

$$\langle \text{Final} \mid \vec{E}.\overrightarrow{\mathcal{P}_{eff}} \mid \text{Initial} \rangle$$

$$= \sum_{U} \vec{E} \; \frac{\langle F|V|U\rangle\langle U|\vec{P}|I\rangle}{E(U) - E(F)} + \frac{\langle F|\vec{P}|U'\rangle\langle U'|V|I\rangle}{E(I) - E(U')}$$

Dans le cas d'EuO, pour la transition étudiée, les états initiaux et finaux sont pairs ; l'état intermédiaire U doit donc être un exciton impair (formé à partir de transitions impaires de l'ion seul), l'état intermédiaire U' d'un exciton impair + un magnon ; on a de plus des règles de conservation pour $\vec{k}$. On obtient pour les éléments de matrice :

$$\langle U|\vec{P}|I\rangle = \delta(\vec{k}_U - \vec{k}_I) \langle u_o|\vec{p}_o|e_o\rangle$$

$$\langle F|V|U\rangle = \delta(\vec{k}_M - \vec{k}_U) \sum_{n} e^{i\vec{k}.\vec{r}_n} \langle g_o m_n|V_{on}|\mathcal{P} u_o g_n\rangle$$

$\mathcal{P}$ est l'opérateur permutation qui sert dans l'antisymétrisation. Le $\vec{k}$ du magnon émis sera donc égal au $\vec{k}$ de l'exciton initial. L'élément de matrice de la perturbation V n'a de valeurs non négligeables qu'entre europiums proches voisins (à la rigueur, aussi entre seconds voisins mais on n'en parlera pas pour ne pas alourdir l'exposé).

$$\langle \text{Final}|\mathcal{P}^{eff}|\text{Initial}\rangle = \sum_{\substack{B \text{ proches voisins de A}}} \langle (AB)_{final}|\mathcal{P}^{eff}|(AB)_{initial}\rangle e^{ik(\vec{R}_A - \vec{R}_B)}$$

$$= \sum_{B} \vec{\Pi}_{AB} \, e^{i\vec{k}.(\vec{R}_A - \vec{R}_B)}$$

On a donc remplacé le problème d'annihilation d'un exciton avec émission d'un magnon par le problème de la désexcitation d'une paire d'ions pour laquelle l'un des ions est dans un état électronique excité dans l'état initial et l'un des spins n'est pas conforme à l'alignement complet dans l'état final. On a traité la question de la valeur de l'élément de matrice $\vec{\Pi}_{AB}$ au paragraphe précédent, il faut maintenant voir ce qu'apporte la sommation sur les proches voisins de A.

Remarque :

Dans le paragraphe ci-dessus, nous avons choisi de prendre le formalisme qui traite l'excitation du niveau $4f^7(^6P_J)$ en exciton de Frenkel. A partir de celui-ci on peut se ramener par une transformation de Fourier inverse à l'excitation atomique ; on pourra alors dire que l'élément de matrice ci-dessus donne alors la probabilité d'effectuer la transition atomique en émettant un magnon de vecteur d'onde $\vec{k}$ et un photon, et non plus (ce qui est la même chose) d'annihiler un exciton de vecteur d'onde $\vec{k}$ avec émission d'un photon et d'un magnon de vecteur d'onde $\vec{k}'$ pour lequel les règles de sélection donnent $\vec{k} = \vec{k}'$.

B) Relations entre les $\vec{\Pi}_{AB_i}$

Etant donnée la symétrie du problème, le module de Π_{AB} est le même quel que soit l'ion voisin B considéré ; il reste à déterminer la transformation de la phase lorsqu'on passe d'un voisin B à un autre, c'est-à-dire quand on effectue les opérations de symétrie qui transforment le cristal en lui-même (voir par exemple réf.105). Dans l'élément de matrice de la transition, les fonctions d'onde des états intermédiaires interviennent toujours par multiple de deux fois et même plus précisément autant de fois dans les kets que dans les bras ; elles n'ont donc pas de rôle dans les transformations des phases. Pour ce qui nous intéresse il suffit de voir comment se transforme :

$$\langle (AB)_{final} | \sum_i \vec{p}_i | (AB)_{initial} \rangle$$

L'ion B impliqué dans l'élément de matrice ci-dessus est dans le même état orbital dans l'état initial et dans l'état final, du moins dans les mécanismes considérés jusqu'à présent. Par contre une transition optique s'est effectuée sur A entre l'état initial et l'état final.

Soit une opération de symétrie du cube autour de A qui fait passer de l'ion B_1 à l'ion B_2, tous deux proches voisins de A : χ_{12} (dans certaines opérations, B_1 peut être identique à B_2). On a :

$$\langle \chi_{12}(A_{final}), B_2 | \chi_{12}(\sum_i \vec{p}_i) | \chi_{12}(A_{initial}), B_2 \rangle$$

$$= \langle A_{final}, B_1 | \sum_i \vec{p}_i | A_{initial}, B_1 \rangle$$

Connaissant comment se déduit la fonction d'onde de A après l'opération de symétrie de celle avant et comment se transforme l'opérateur dipolaire électrique, on en

déduit la relation entre $\vec{\Pi}_{AB_1}$ et $\vec{\Pi}_{AB_2}$.

Pour l'ion A, les fonctions d'onde des états de base et excités sont des combinaisons linéaires de produits des fonctions d'onde 4f dont les coefficients dépendent du $\vec{L}_A$ et du $\vec{S}_A$ et qui sont antisymétrisées dans l'échange des électrons.

$$\psi(^8S_{7/2}) = \mathcal{A} \prod_{m=3}^{-3} Y_m^{\ell=3}(i) |\vec{S} = 7/2>$$

$$\psi(^6P_J) =$$

$$\begin{cases} |J = \frac{7}{2} \quad M_J = \frac{7}{2} ; \; S = \frac{5}{2} \quad L = 1> = |L = 1 \; M_L = 1>|S = \frac{5}{2} , \; M_S = \frac{5}{2}> \\ |J = \frac{5}{2} \quad M_J = \frac{5}{2} ; \; S = \frac{5}{2} \quad L = 1> = -\sqrt{\frac{5}{7}}|L = 1 \; M_L = 0>|S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{5}{2}> \\ \qquad\qquad + \sqrt{\frac{2}{7}}|L = 1 \; M_L = 1>|S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{3}{2}> \end{cases}$$

avec

$$|L = 1 \quad M_L = 1>|S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{5}{2}> = \mathcal{A} \sum_{m=-2}^{3} \chi(m) Y_m^{\ell=3} \prod_{n \neq m-1} Y_n^{\ell=3} |S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{5}{2}>$$

$$|L = 1 \quad M_L = 0>|S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{5}{2}> = \mathcal{A} \prod_{m=-3}^{3} Y_m^{\ell=3} \; |S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{5}{2}>$$

$$|L = 1 \quad M_L = 1>|S = \frac{5}{2} \quad M_S = \frac{3}{2}> = \mathcal{A} \Bigg[\sum_{m=-2}^{3} \chi'(m) Y_m^{\ell=3} \prod_{n \neq m-1} Y_n^{\ell=3}$$

$$+ \sum_{m \neq n} \chi''(m,n) \; Y_m^{\ell=3} \; Y_n^{\ell=3} \prod_{\substack{p \neq m-2 \\ p \neq n+1}} Y_p^{\ell=3}$$

$$+ \sum_{m \neq n} \chi'''(m,n) \; Y_m^{\ell=3} \; Y_n^{\ell=3} \prod_{\substack{p \neq m-3 \\ p \neq n+2}} Y_p^{\ell=3} + \ldots \Bigg]$$

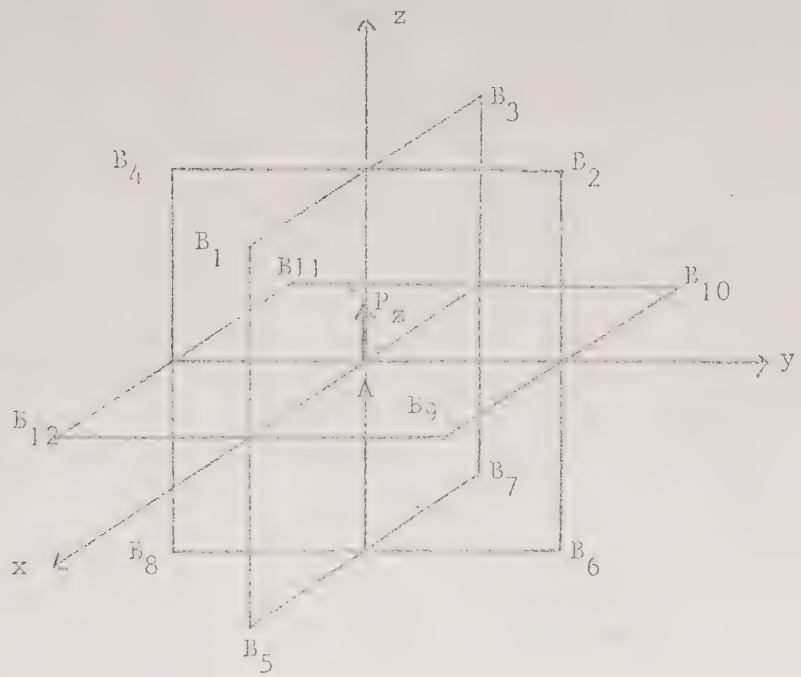
Etant donné que l'opérateur dipolaire est un opérateur à un électron toutes les Y_m^{ℓ} interviendront par leur module au carré sauf celles qui changent entre l'état excité et l'état fondamental.

a) Cas de l'état excité $^6P_{7/2}$

Il suffit de regarder comment se transforme

$$\sum_{m=-3}^{2} \chi(m) < Y_m^{\ell=3} |\vec{p}| Y_{m+1}^{\ell=3}>$$

Le principe de la méthode est le suivant :
Considérons d'abord ce qui se passe pour P_z. Rien n'est changé au problème physique si on fait une symétrie par rapport au plan Ozx (ou Ozy) c'est-à-dire si on change y en -y (ou x en -x). Connaissant comment se transforment les $Y_m^{\ell=3}$ dans cette symétrie, on en déduit que l'élément de matrice ci-dessus est changé en son complexe conjugué dans cette transformation.



Les ions du plan Ozx sont invariants : $\Pi^z_{AB_1}$, $\Pi^z_{AB_3}$, $\Pi^z_{AB_5}$ et $\Pi^z_{AB_7}$ doivent rester les mêmes donc sont réels.
De même AB_2 se transforme en AB_4, etc...

Donc $\Pi^z_{AB_2} = (\Pi^z_{AB_4})^*$

etc...

* = complexe conjugué

En effectuant ainsi un nombre suffisant d'opérations qui échangent les ions B les uns dans les autres et pour lesquelles on sait comment se transforme l'élément de matrice ci-dessus, on en déduit les relations (de phase) existant entre les différents $\vec{\Pi}_{AB_j}$. Pour le niveau $^6P_{7/2}$, on trouve que la seule solution possible est

$$\vec{\Pi}_{AB_j} = 0 \qquad \forall\, j$$

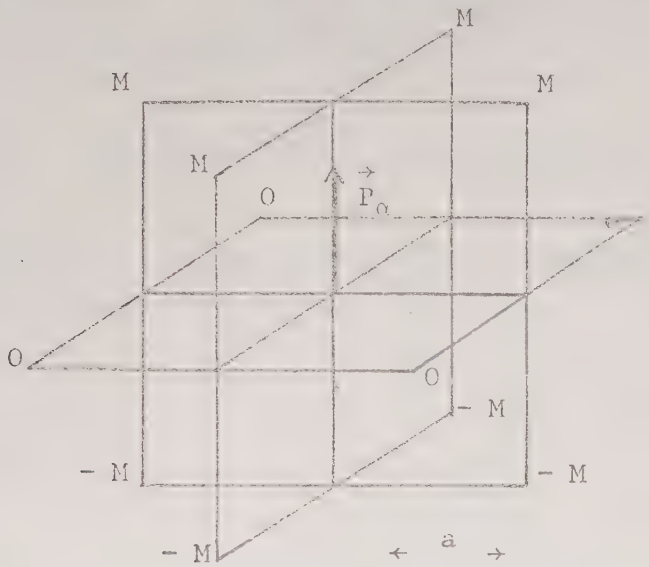
b) Cas de l'état excité $^6P_{5/2}$

Il y a différents éléments de matrice à considérer

d'une part $\sum_{m=-3}^{2} \langle Y_m^{\ell=3} | \vec{p} | Y_m^{\ell=3} \rangle$

d'autre part $\sum_{m=-3}^{2} \chi'(m) \quad Y_m^{\ell=3} |\vec{p}| \; Y_{m+1}^{\ell=3}\rangle$ + d'autres termes ayant plus d'une orbitale différente.

Le dernier terme est identique à celui qui a servi précédemment et donnera donc une contribution nulle. De même que pour les autres termes de $|L = 1, M_L = 1\rangle$. Par contre pour les premiers éléments de matrice, on trouve en appelant M leur module :



Ce schéma est vrai avec $\alpha = x$ y ou z. M est une valeur réelle indépendante de α

a : distance Eu-O = demi-maille

On sait maintenant faire la sommation sur tous les voisins et obtenir la dépendance en $\vec{k}$ de l'élément de matrice :

$$\langle \Gamma | \mathcal{P}^z_{eff} | I \rangle = \sum_{i=1}^{12} M^z(B_i)\, e^{i\vec{k}.(\vec{R}_{B_i} - \vec{R}_A)}$$

$$= 4\, i\, M \sin k_z a \left[\cos k_x a + \cos k_y a \right]$$

De même

$$\langle \Gamma | \mathcal{P}^x_{eff} | I \rangle = 4\, i\, M \sin k_x a \left[\cos k_y a + \cos k_z a \right]$$

$$\langle \Gamma | \mathcal{P}^y_{eff} | I \rangle = 4\, i\, M \sin k_y a \left[\cos k_x a + \cos k_z a \right]$$

La probabilité totale de transition fait intervenir le carré des éléments de matrice ci-dessus ; ils possèdent un terme en $\sin^2 k_\alpha a$ en facteur et sont nuls en centre de zone à $\vec{k} = 0$ ainsi d'ailleurs qu'en extrême bord de zone.

C) Probabilité de la transition. Forme de raie

On a la valeur du carré de l'élément de matrice de l'opérateur dipolaire électrique entre l'état initial (exciton fermé à partir de l'état excité $4f^7, {}^6P_J$) et l'état final (cristal dans l'état de base + un magnon) ; il a une

certaine dépendance en $\vec{k}$. Si on suppose qu'il n'y a pratiquement pas de dispersion des excitons initiaux (bande quasi-plate car l'élément de matrice de transfert entre couches 4f est très petit), la probabilité de transition pour une énergie donnée du photon ne fera intervenir que la densité d'états des magnons.

La relation de dispersion des magnons dans EuO est donnée par :

$$\hbar\omega = 2JS\left[\alpha - \sum_{j=1}^{\alpha} e^{i\vec{k}.\vec{\rho}_j}\right] \qquad \alpha : \text{nombre de proches voisins}$$

$$\hbar\omega = 24SJ\left[1 - \frac{1}{3}(\cos k_x a \cos k_y a + \text{perm.circ.})\right]$$

a est ici aussi la demi-maille. La densité d'états g(E) correspondante a été calculée par R.J.Jelitto (réf.106).

Elle présente un épaulement pour $\hbar\omega = 24\ S\ J$ et une singularité logarithmique en bord de zone pour la plus grande valeur de l'énergie.

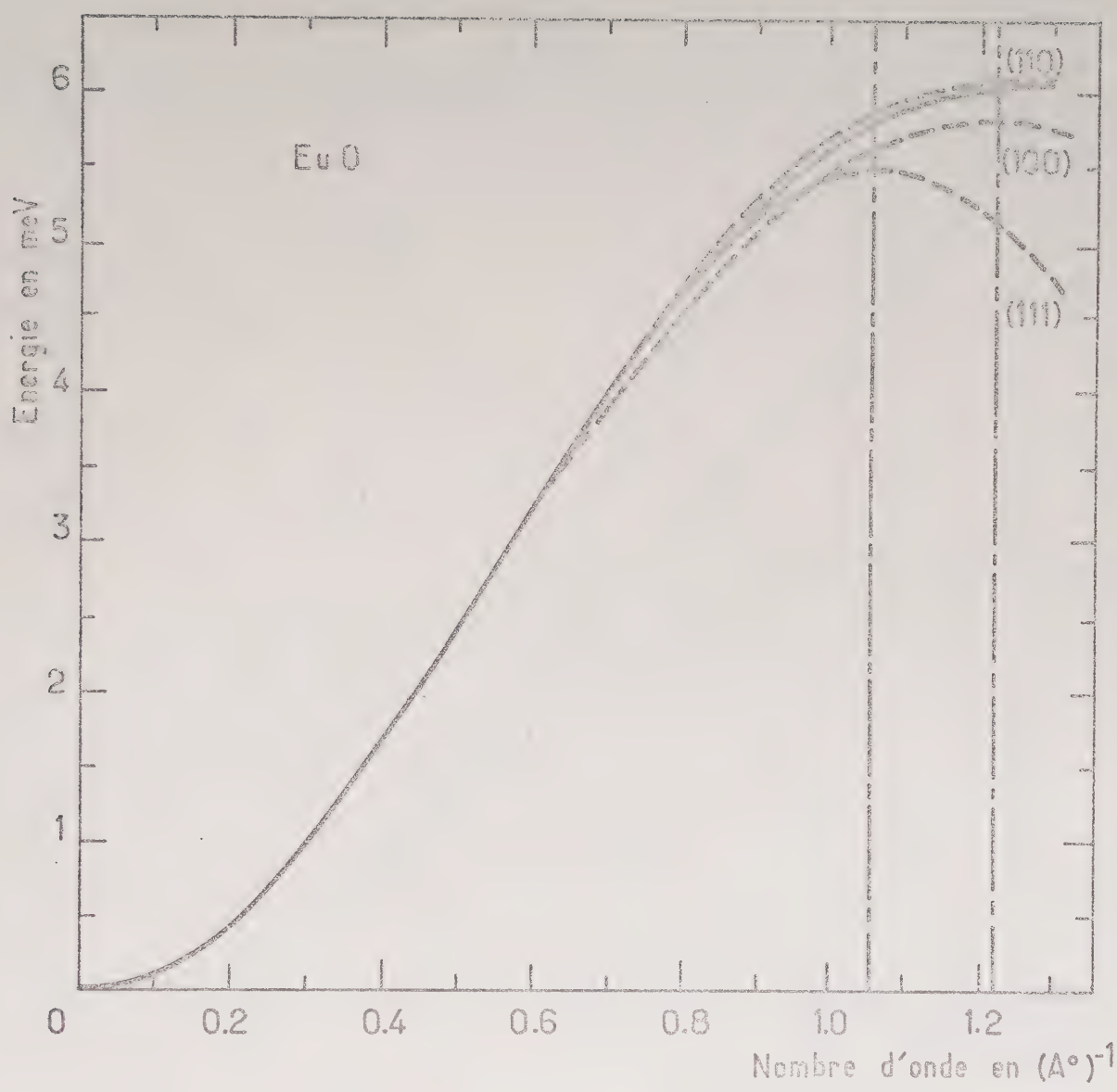
D'après Jelitto (ref.106)

Pour les petits $\vec{k}$, donc pour les petites valeurs de E, il est possible de calculer g(E) :

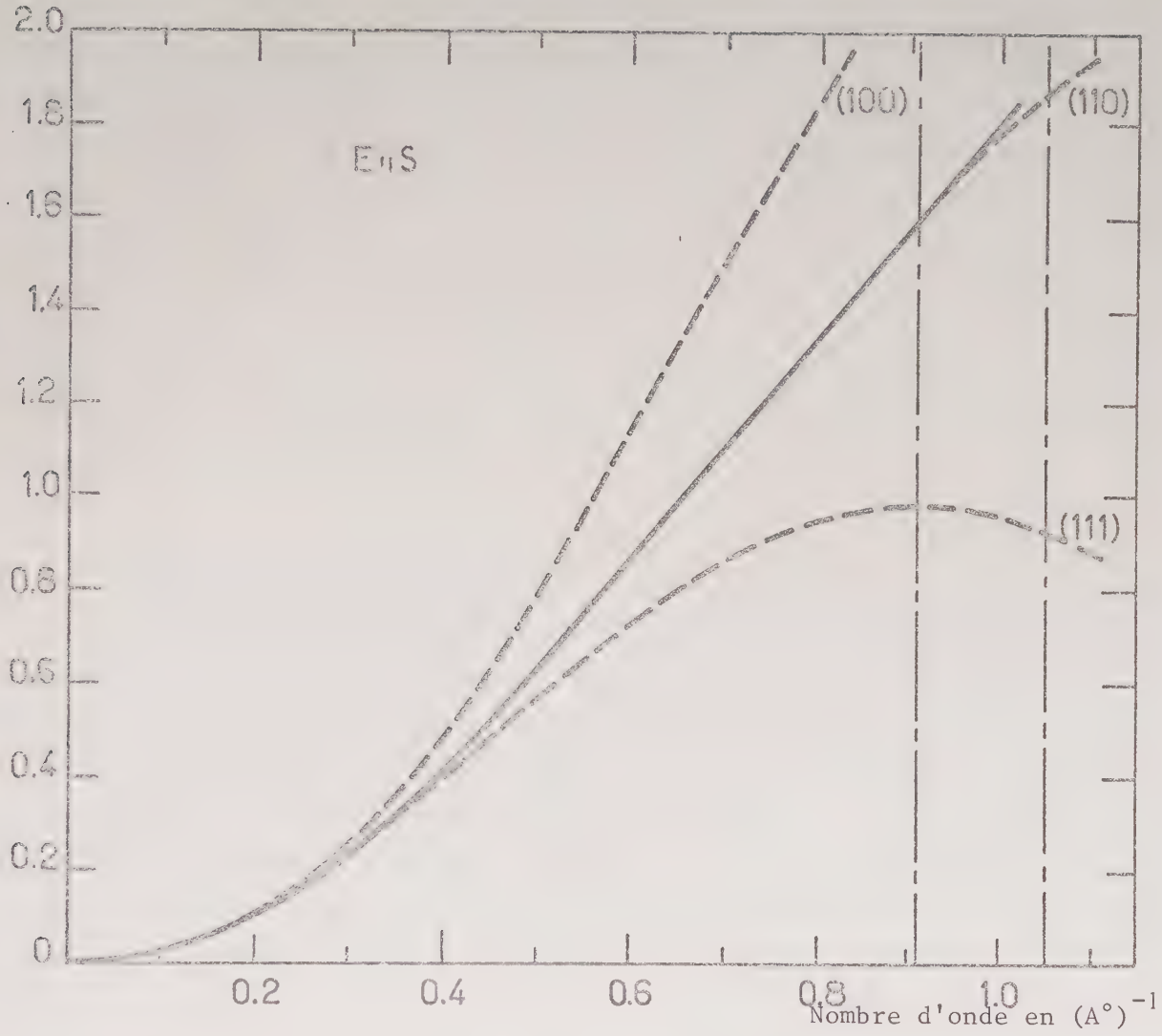
$$E = \hbar\omega = 24\ S\ J\left[1 - \frac{1}{3}(\cos k_x a \cos k_y a + \ldots)\right]$$

$$E \simeq 8\ J\ S\ a^2(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

$$g(E) \simeq \frac{4\pi V}{(2\pi a)^3}\ \frac{1}{8JS}\ \sqrt{\frac{E}{8JS}}$$



Dispersion des ondes de spin dans EuO à 5.5°K
d'après Passel et al.(ref.16)



Dispersion des ondes de spin dans EuS à 5.5°K
d'après Passel et al (ref.16)

C'est l'approximation tracée en pointillés sur la figure précédente. La probabilité de transition est donnée par :

$$\mathcal{T} \propto |\langle F| \; _{eff} |I\rangle|^2 \; g(E) \; \left(\frac{1}{\exp(E/kT)-1} + 1\right)$$

Aux faibles énergies, le facteur $g(E)\ (\exp E/kT - 1)^{-1}$ diverge comme $E^{-1/2}$ mais la présence du carré de l'élément de matrice introduit un terme en $\sin^2 k$ donc k^2 qui est proportionnel à E et qui supprime la divergence. De même pour la valeur maximum de l'énergie qui correspond à des endroits de la zone de Brillouin tels que $(\Pi\ 0\ 0)$, $(\Pi, \frac{\Pi}{2}\ 0)$ etc..., la divergence logarithmique de g(E) est masquée par l'annulation du carré de l'élément de matrice. La forme de la raie ne présentera donc pas d'accident remarquable et la largeur observée sera au moins de l'ordre de l'énergie maximum des magnons (la dispersion éventuelle des excitons de départ peut élargir la raie) ; pour EuO, ceux-ci sont de 5,8 meV.

D) Influence de la température

Si pour une paire d'ions la transition peut avoir lieu grâce à l'interaction d'échange, dans le cristal la périodicité du réseau implique l'émission d'un magnon en même temps que le photon. En fait ceci n'est rigoureusement valable que dans la région de température où on peut parler de magnon, c'est-à-dire pour $T < T_c/3$. Lorsque la température augmente, les différents $\vec{\Pi}_{AB}$ perdent leur cohérence de phase et l'intensité résultante de la transition diminue dans le cristal plus vite que celle pour des paires d'ions isolés, ce qu'on vérifie expérimentalement.

IV. Influence des orbitales 5d et 6s

Il est reconnu (voir Appendice III) que des orbitales du type 5d (ou 6s) dont le recouvrement avec les orbitales 4f voisines est bien meilleur que le recouvrement 4f-4f entre premiers voisins jouent un rôle prépondérant dans l'interaction d'échange. Il en est de même pour les mécanismes de transition ci-dessus qui sont un peu une généralisation de l'échange en présence d'un champ électrique. Or, pour Eu^{2+}, ces orbitales sont vides ; il faut donc envisager des perturbations qui couplent 4f avec 5d et utiliser ce dernier comme état virtuel. Si on peut arriver à peupler ces orbitales 5d, cet état ne sera plus virtuel mais réel et on gagne un ordre de perturbation ; on augmente ainsi la force de la transition.

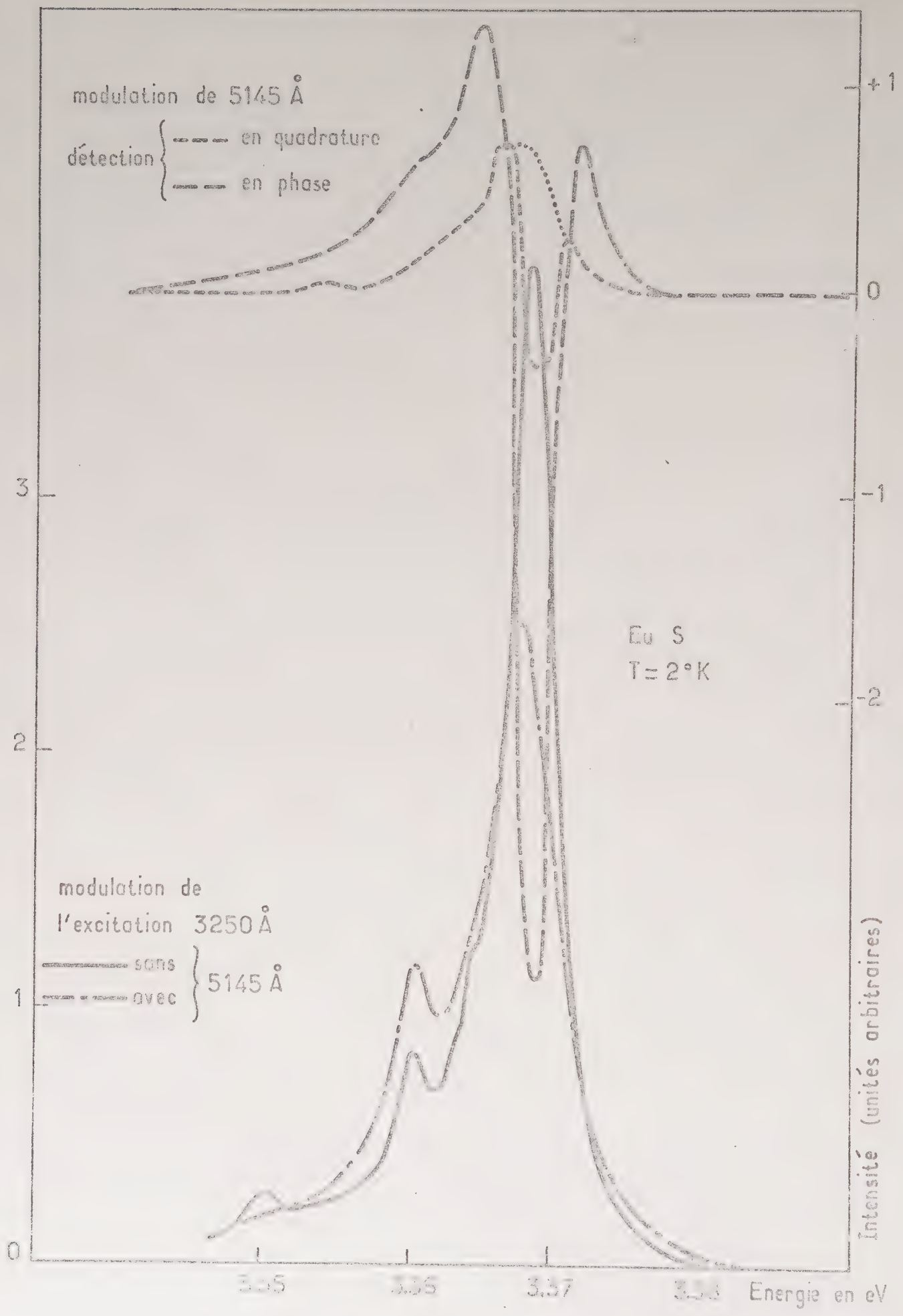

modulation de 5145 Å
détection
en quadrature
en phase
+1
0
3
2
1
0
Eu S
T= 2°K
modulation de
l'excitation 3250 Å
sans
avec
5145 Å
Intensité (unités arbitraires)
3.35
3.36
3.37
Energie en eV

Figure 14

Expérimentalement, on peut peupler ces états 5d par une excitation optique. De fait, le laser à 3250 A° qui excite les états $(4f)^7$, ^6P_J excite aussi des états $4f^6 5d$ avec un rendement moyen (les raies S sont d'ailleurs à l'origine de cette double excitation). Si maintenant on envoie sur la même partie du cristal un deuxième faisceau laser de plus grande longueur d'onde mais d'énergie supérieure à celle de la transition 4f-5d, il ne pourra pas exciter d'autres états ^6P_J mais simplement peupler les états 5d ; si ceux-ci ont réellement le rôle décrit ci-dessus, on doit observer une augmentation du rendement de la transition ultra-violette.

Nous nous sommes servis d'un cristal de EuS dont l'énergie 4f-5d est bien connue (1,8 eV en absorption à 2°K) et de la raie verte d'un laser Argon (5145 A° - 2,41 eV) ; la puissance du laser argon utilisé varie entre quelques mW et 100 mW. Dans ces conditions, on observe principalement une modification du signal correspondant à un échauffement (fig. 14, les deux courbes du bas), même avec un cristal mince immergé dans l'hélium superfluide (les conditions expérimentales décrites dans le chapitre II sont celles de cette expérience ; en utilisant un laser pulsé, on a pu mesurer la constante de temps des effets thermiques : elle est de l'ordre de 40 µs).

Pour comprendre ce qui suit, il est nécessaire de préciser les conditions expérimentales : on envoie sur un point du cristal le laser He-Cd 3250 A° (3,82 eV) en continu et on recueille le signal continu U.V. (3,3 eV) après passage dans le spectro : on envoit ensuite sur le même point du cristal le laser Argon 5145 A° (2,41 eV) modulé à 1160 hz et on récupère par la détection synchrone la modulation du signal continu U.V. due à la présence du laser Argon. Cette technique est d'une assez grande sensibilité. Le signal obtenu en phase avec le laser Argon (fig. 14, la courbe du haut en gros tirets) est dominé par les effets thermiques, c'est-à-dire diminution de l'intensité de la raie M (3,37 eV) et accroissement moins marqué des raies S (3,36 eV et 3,37 eV). Par contre, en quadrature de phase, donc bien après que les effets thermiques dus au laser Argon soient dissipés (période d'environ 1ms contre $\tau_{\text{thermique}}$ de 40 µs), on obtient un signal positif correspondant à l'augmentation de quelques 10% du signal U.V. continu (fig. 14, la courbe du haut en petits tirets ; le réglage de la quadrature de phase n'est pas parfait dans cet enregistrement, aussi il reste un peu du creux négatif du signal en phase ; malgré cette imperfection, cet enregistrement a été choisi parce que la sensibilité y est la même que pour la courbe du haut en gros tirets, mais lorsque le réglage de phase est meilleur, on arrive à supprimer la partie négative (fig. 14, la courbe en pointillés).

A priori, cela ne vient pas de l'excitation directe des états 5d puisque ceux-ci ont une durée de vie de 40 ns. Nous avons remarqué qu'à la surface du cristal EuS étudié, il y avait des Eu^{3+} dans une phase oxy-hydratée dont la luminescence rouge a une constante de temps de l'ordre de grandeur de la période utilisée pour "moduler" le laser argon ; il est probable que ce soient ces centres qui en se désexcitant réexcitent des états 5d et permettent de voir l'augmentation du signal U.V. en l'absence d'effets thermiques. La raison pour faire intervenir les états 5d dans ce processus est que jamais la luminescence U.V. n'a lieu dans les parties oxy-hydratées et encore moins n'est favorisée par celles-ci.

Des contre-expériences ont été faites avec un laser Krypton (7525 A° - 1,65 eV et 7993 A° - 1,55 eV) avec une énergie trop faible pour faire effectuer la transition 4f-5d mais aussi puissant (et même plus) que le laser vert utilisé précédemment ; seuls les effets thermiques ont pu être observés. Bien qu'on puisse se poser la question de savoir pourquoi la diminution de signal due à l'échauffement dans le signal en phase avec la double excitation domine si nettement l'augmentation due au peuplement des états 5d, l'ensemble de ces résultats confirme l'influence des orbitales 5d dans les mécanismes qui autorisent ces transitions doublement interdites.

V. Discussion des interprétations

A la lumière de l'exposé théorique et des dernières expériences, on peut reprendre un peu la discussion des interprétations données au paragraphe précédent. Pour un ion Eu^{2+} isolé, la transition est toujours possible grâce à des mécanismes de perturbation internes mais avec une force si faible qu'elle n'est pas observable expérimentalement ; cela est corroboré par le fait que pour un Eu^{2+} dans CaF_2, où n'existe pas la question possible de la diffusion de l'excitation comme dans EuO, la luminescence U.V. est inhomogène sur la surface du cristal alors que la distribution statistique des ions dans la fluorine l'est (luminescence bleue quasi homogène). En fait, il faut préciser que le cas discuté ici est celui où le niveau excité $4f^7(^6P_J)$ a une énergie supérieure à celle du niveau $4f^6$ 5d ; dans le cas contraire (Eu^{2+} en impureté dans certains cristaux comme BaMg $(SO_4)^2$) la transition est interdite mais peut être observée avec un bon rendement et une grande constante de temps. Ici, la présence d'un niveau $4f^6$ 5d à plus basse énergie est cause non seulement du mauvais rendement radiatif et du très court temps de vie mais encore d'un certain élargissement des raies, ce qui rend plus difficile une analyse fine et quantitative.

La cause principale qui rend ces transitions observables est la présence d'au moins deux ions Eu^{2+} voisins avec interaction d'échange entre les électrons de ces deux ions (c'est de ce même échange entre ions localisés que découlent les propriétés magnétiques des chalcogénures d'europium). Cet échange introduit un couplage entre configurations d'un même ion n'ayant pas forcément le même spin, à condition que les règles de conservation s'appliquent sur le spin total de la paire d'ions. Pour avoir une force suffisante, ce mécanisme doit faire intervenir des orbitales comme 5d ou 6s à plus grande extension spatiale que les orbitales localisées 4f. Ces états 5d ou 6s sont ordinairement inoccupés ; il faut les faire intervenir comme états virtuels, ce qui réduit la force de la transition. S'il se trouve que ces états soient peuplés par excitation, on obtient une luminescence suffisamment intense pour être observée ; c'est ce qui est à l'origine de ce qu'on a appelé raies S aussi bien dans les chalcogénures d'europium que dans CaF_2 dopé avec Eu^{2+} ; on observe un ensemble de raies à différentes énergies correspondant aux différentes perturbations sur le champ cristallin que représente, pour l'ion considéré, la présence de voisins ayant une répartition des charges modifiée. On y retrouve la dépendance quadratique avec l'intensité (focalisation, bombardement électronique), l'explication des résultats de l'expérience "d'excitation sous excitation" et le fait que, aussi bien dans CaF_2 que dans EuO, le rendement dépende du point du cristal excité (les raisons sont différentes dans les deux cas : pour Eu^{2+} dans CaF_2, là où l'excitation ne voyage pas, il faut trouver des régions où on ait suffisamment d'Eu^{2+} proches voisins ; dans EuO, l'électron 5d ne reste pas là où il est créé et les régions de piégeage (dislocation, faille, défaut, faible taille du cristal...) pour cet électron seront les régions de meilleur rendement pour la luminescence U.V.). Sans pour autant revenir sur les explications ci-dessus, on ne peut cependant pas éliminer tout à fait le rôle des impuretés pour ces raies dans les chalcogénures d'europium ; bien que les échantillons peu purs soient loin d'être ceux avec le meilleur rendement radiatif, dans les cristaux d'EuO avec un excès d'europium (ou plutôt avec des lacunes d'oxygène), on a trouvé une forte prédominance de ces raies vers 3,35-3,36 eV ; ce résultat est cohérent avec l'importance des électrons 5d ou 6s puisque pour ces cristaux on se trouve avec des sites où il y a davantage de ces électrons que dans un cristal stoechiométrique.

Dans EuO et les autres chalcogénures d'europium, il se passe un phénomène supplémentaire qui ne pouvait avoir lieu dans CaF_2 dopé avec Eu^{2+}. En repartant de la transition possible grâce à l'échange entre deux voisins, même avec 5d comme état virtuel, si on somme l'interaction avec tous les voisins avec un facteur de phase approprié et en tenant compte de la périodicité qui existe dans le cristal, on renforce la transition et l'état final après émission du photon n'est plus un spin incliné par rapport à son orientation initiale mais un magnon, c'est-à-dire une excitation de spin délocalisée sur le cristal avec le même $\vec{k}$ que celui de l'exciton dont on est parti. Ceci se traduit par une raie supplémentaire M superposée à l'ensemble des raies S, assez large (dispersion des ondes de spin), décroissant vite avec la température (perte du facteur de phase), non splittée et non polarisée en champ magnétique (ferromagnétique isotrope) et présente dans les chalcogénures d'europium mais non dans CaF_2 dopé avec Eu^{2+}.

Nous avons éliminé la possibilité d'une intervention des phonons pour les raisons suivantes : d'une part l'énergie des phonons optiques (voir appendice II) qui sont ceux qui auraient joué un rôle important dans ce problème d'exciton de Frenkel est trop importante pour concorder avec les résultats expérimentaux ; de plus elle varie beaucoup d'un corps à l'autre ; d'autre part un mécanisme de transition avec phonon lève l'interdiction de parité mais pas celle de spin (Y.Mizuno et S.Koide (réf.74) ont bien pensé à une modulation de la force d'échange due à une modulation des paramètres cristallins mais Tanabe (réf.105) et Kasuya (réf.107) ont montré que l'ordre de grandeur résultant était vraiment très faible en comparaison des autres mécanismes contribuant à l'échange).

Un dernier mot quant à la question de la raie qui apparaît à température intermédiaire sur le côté haute énergie de la raie M. Nous avions tout d'abord pensé (réf.108, 109) qu'elle était l'équivalent de la raie M mais avec absorption de magnon au lieu d'émission de magnon ; comme il fallait que des magnons préexistent pour que ceci ait lieu, cela expliquerait le fait que cette raie n'apparaisse pas à T = 0 mais seulement lorsque la température s'élève ; il y avait gain de l'énergie du magnon au lieu de la perte, ce qui donnait bien une raie à plus haute énergie dont l'écart avec la raie M était à peu près deux fois l'énergie d'un magnon. Néanmoins, au vu de l'ensemble de tous les résultats expérimentaux (en particulier le fait qu'on observe un peu cette raie à 2°K sur certains spectres où justement l'ensemble des raies S est assez important et le fait qu'elle existe dans tous les chalcogénures d'europium même si elle est plus importante dans EuO, suivant en cela les autres raies S) il semble

maintenant acquis que cette nouvelle raie fait partie de l'ensemble des raies S. Elle apparaît mieux à haute température d'une part parce que la raie M décroît, d'autre part parce que le rapport des intensités des différentes raies S se modifie, lorsque la température s'élève, en faveur des raies à plus haute énergie, un peu comme un peuplement thermique. Par ailleurs, les mécanismes proposés pour expliquer la force de la transition avec émission de magnon ne seraient plus valables pour une transition avec absorption et il faudrait recourir à un couplage dipolaire magnétique pour trouver une interaction qui ne nécessite pas de conserver le spin total.

RESULTATS EXPERIMENTAUX DANS LE ROUGE ET L'INFRAROUGE

Au premier pic d'absorption dans les chalcogénures d'europium résultant de la transition qu'on note 4f → 5d (T_2g) par équivalence avec celle dans l'ion Eu^{2+}, correspond une raie de luminescence $(4f)^6$ 5d(T_2g) → $(4f)^7$ d'abord mise en évidence dans EuSe par Busch et al (réf. 116). En plus du problème qui se pose de savoir si l'état excité 5d participe ou non aux propriétés de conduction du cristal, il est certain que la forte délocalisation de l'orbitale 5d comparativement aux orbitales 4f la rend particulièrement sensible à l'ordre magnétique environnant et que l'étude des caractéristiques de la luminescence à partir de ce niveau, en fonction des différents paramètres, est riche d'informations.

Cette transition n'a pas pu être observée en luminescence dans EuO. Nous l'avons particulièrement étudiée dans EuS et EuSe, mettant en évidence les analogies et les différences entre ces deux corps dont l'un est ferromagnétique (T_c = 16,4°K) et l'autre ferrimagnétique ou antiferromagnétique selon la température. Des problèmes d'échantillons nous ont limités dans l'étude d'EuTe.

I. Résultats expérimentaux dans EuO

Sur des cristaux de différentes origines, à diverses températures mais en particulier autour de T = 40°K, nous avons essayé de détecter la luminescence infrarouge qui aurait pu provenir d'EuO soumis à des excitations de différentes longueurs d'onde : λ = 7525 A° (50 mW), λ = 7993 A° (60 mW), λ = 6471 A° (500 mW) λ = 6328 A° (70 mW). Nous avons parfois observé un très faible signal vers 0,9 eV mais rien de significatif qui puisse être identifié avec certitude.

Il est possible que ce résultat négatif soit la conséquence de deux faits simultanés : le premier est qu'on a vu, dans le ferromagnétique EuS, le rendement décroître d'une part en-dessous de la température de Curie, d'autre part aux hautes températures ; T_c étant élevée dans EuO (70°K), on n'est peut-être jamais dans des conditions favorables pour avoir un bon rendement. Le deuxième fait à

Intensité (unités arbitraires)
0
1
2
3
0,8eV
1eV
1,2eV
1,4eV
Eu S
T = 2°K
H = 0

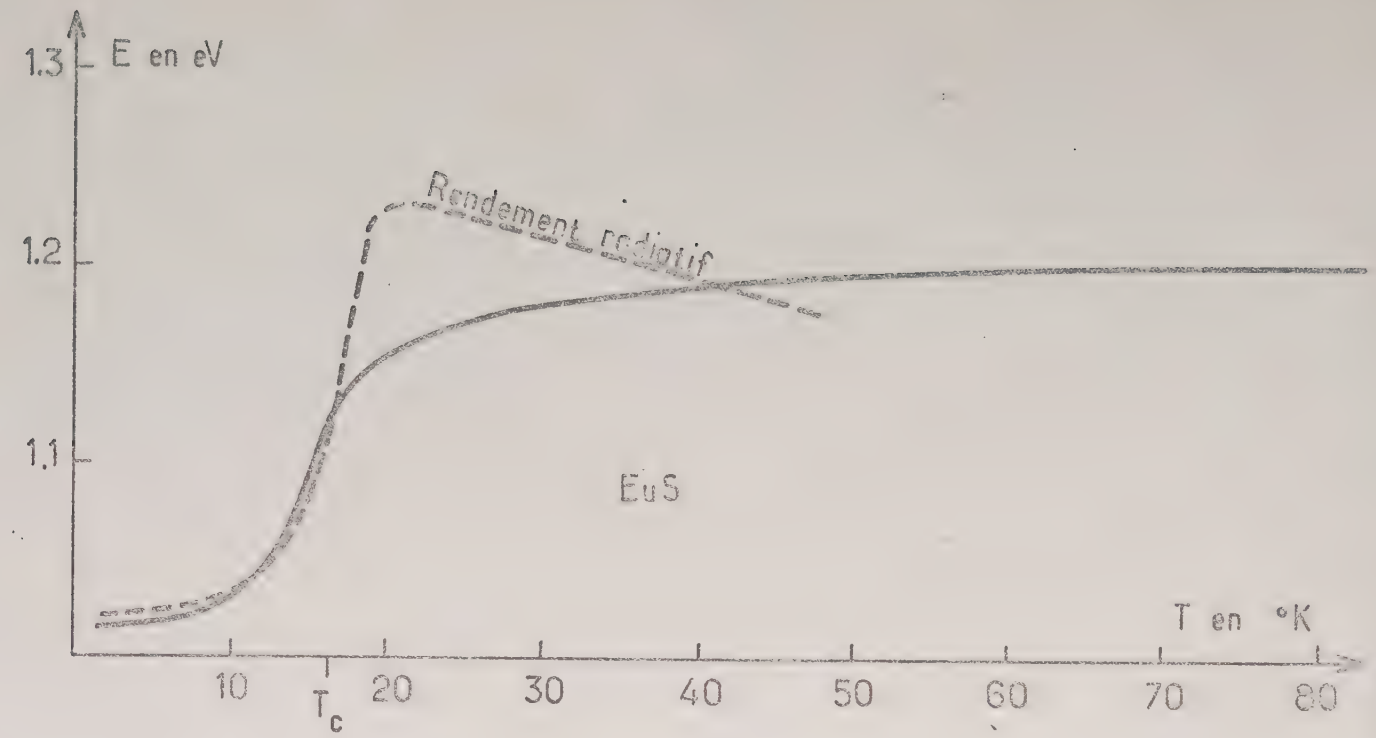
Figure 15

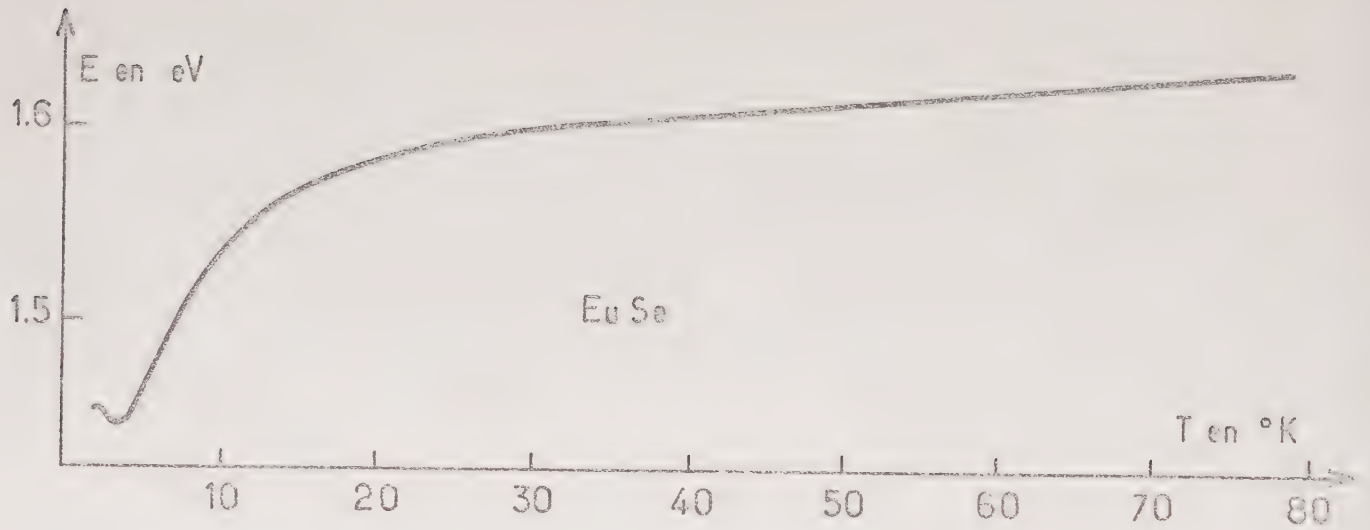
considérer est que, aussi bien dans EuS que EuSe, l'intensité de la luminescence intrinsèque dépend fortement de la pureté de l'échantillon ; un très bon cristal d'EuO étant particulièrement difficile à fabriquer, il est possible de n'avoir jamais une qualité suffisante pour observer la luminescence $(4f)^6 5d \rightarrow (4f)^7$.

II. Résultats expérimentaux dans EuS

La luminescence dans EuS correspondant à la transition $(4f)^6 5d \rightarrow (4f)^7$ apparaît sous forme d'une raie assez large (fig.15) dont le maximum à basse température (2°K) se situe vers 1,1 eV ; on a constaté pour un même échantillon une évolution sur un grand intervalle de temps qui a fait passer le maximum de la raie de 1,02 eV à 1,17 eV ; pour un échantillon en couche mince, l'énergie n'est pas exactement la même que pour un échantillon massif. Cependant tous les résultats expérimentaux se retrouvent identiques à cette translation près de la valeur de l'énergie. Bien qu'on puisse penser que le splitting du niveau 5d est très influencé par le champ cristallin et qu'une faible modification des paramètres (fabrication, contraintes, histoire expérimentale) entraîne une variation sensible de l'énergie de 5d (T_2g), on ne peut exclure totalement l'influence de différentes impuretés ou le concept de niveaux liés à celles-ci ; néanmoins ceci n'aurait pas une très grande importance pour les résultats expérimentaux et ne remettrait pas en cause les interprétations qui en sont données.

La largeur de la raie à basse température est de 0,27 eV et augmente peu avec la température. Pour T > 30°K la raie a une forme symétrique mais à T = 2°K elle devient légèrement asymétrique (fig.15). Le rendement de la luminescence dépend de l'origine du cristal. Pour un cristal recuit, c'est-à-dire plus proche de la composition stoechiométrique, le rendement est bien meilleur que pour un cristal non recuit. Par contre, sur un même cristal recuit et poli, il est à peu près indépendant de l'endroit de l'échantillon excité. L'intensité de la luminescence dépend linéairement de l'intensité de la source excitatrice.


E en eV
1.3
1.2
1.1
Rendement radiatif
EuS
T en °K
10
T_c
20
30
40
50
60
70
80


E en eV
1.6
1.5
EuSe
T en °K
10
20
30
40
50
60
70
80

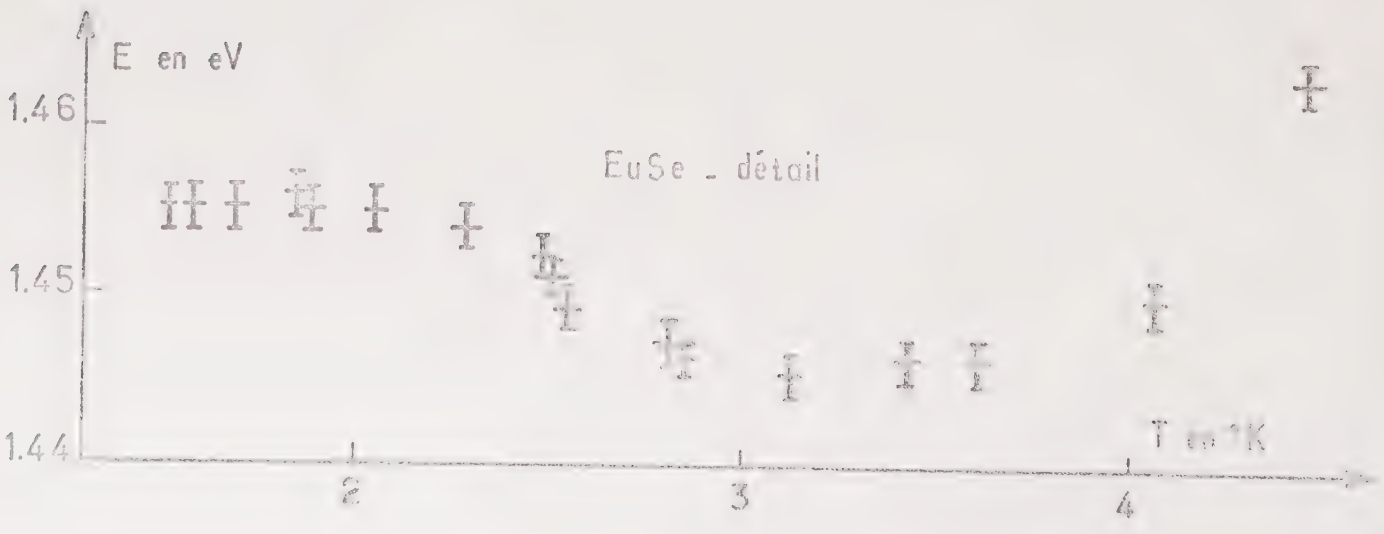

E en eV
1.46
1.45
1.44
EuSe - détail
T en °K
2
3
4

Figure 16

Lorsqu'on fait varier la température, il y a deux résultats importants à noter :

- le "red shift", c'est-à-dire un déplacement de la raie vers les basses énergies lorsqu'on abaisse la température (fig.16) ; tout d'abord, l'énergie du maximum du pic d'émission décroît doucement lorsque la température descend jusque vers 40°K, puis plus rapidement pour avoir une décroissance abrupte au passage de la transition ferromagnétique et finalement sature aux basses températures ; le "red shift" total imputable au passage à l'état ordonné ferromagnétique est de 0,17 eV (contre 0,18 eV en absorption, réf.52).

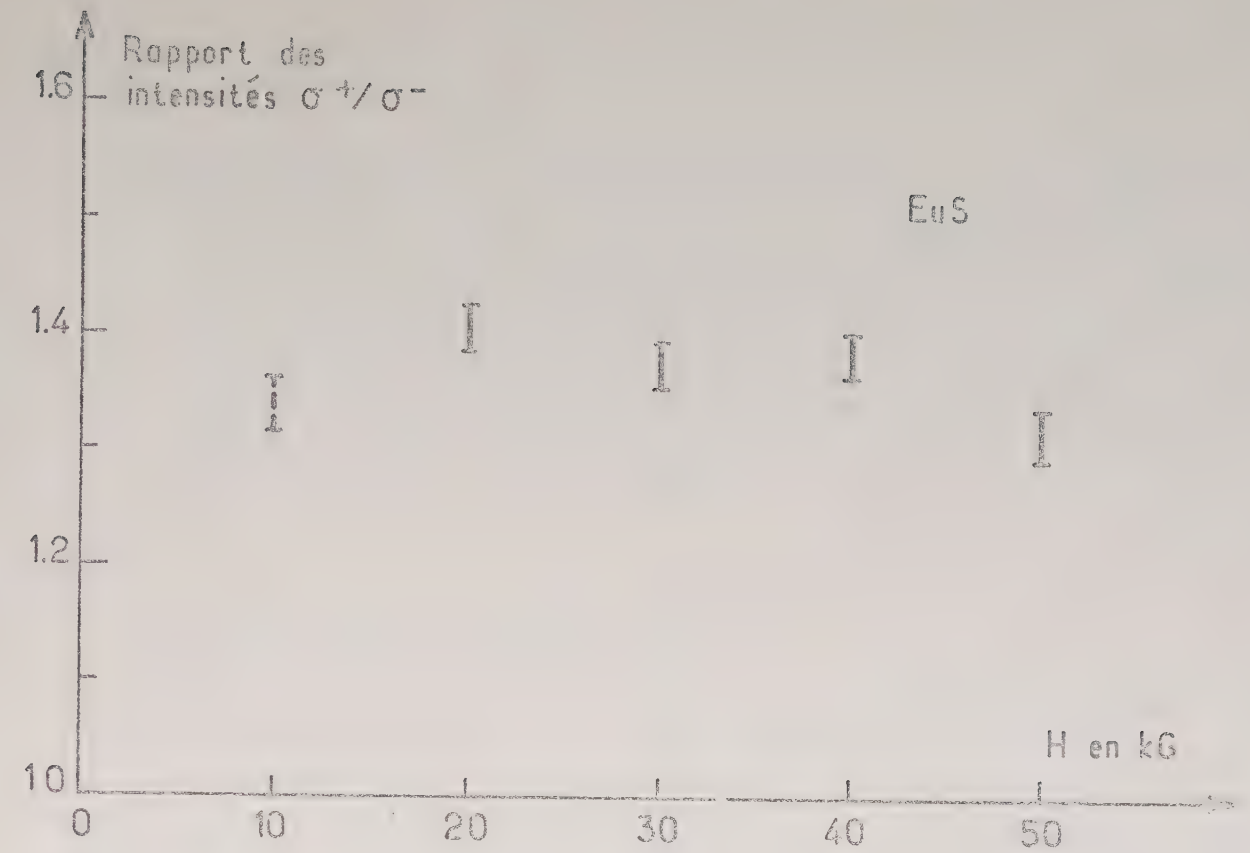
- le rendement radiatif passe par un maximum pour une valeur de la température un peu supérieure à celle de la transition (20°K) ; pour T > 20°K, il décroît doucement par suite de l'augmentation de la probabilité des processus non radiatifs lorsqu'on élève la température ; ce qui est plus remarquable c'est qu'il diminue fortement au passage de la température de Curie pour saturer lui aussi comme le red shift pour T < 9°K à une valeur dix fois plus petite que sa valeur maximale (fig.16).

Les expériences en champ magnétique variable mais à T = 2°K complètent les résultats obtenus en champ nul à température variable :

- on observe un déplacement global de la raie d'émission vers les basses énergies ; le déplacement du maximum est linéaire avec le champ et est de 0,144 eV pour un champ extérieur de 5 Teslas (ce déplacement est le même quelle que soit la position en énergie de la raie en champ nul).
- l'intensité totale de l'émission diminue d'une façon pas très importante mais notable cependant (un peu moins d'un facteur 2 pour un champ extérieur de 5 Teslas).
- l'application du champ magnétique augmente légèrement la largeur de la raie, la faisant passer de 0,27 eV en champ nul à 0,29 eV à 5 Teslas. Ce qui était une raie simplement asymétrique sans champ magnétique prend un peu l'allure d'un ensemble de plusieurs raies où l'on distinguerait au moins trois composantes situées respectivement à 0.98 eV,1.12 eV et 1.26 néanmoins leur séparation n'est pas assez nette pour qu'on puisse affirmer leur existence (fig.17).
- on a analysé la nature de la lumière émise par l'échantillon dans la direction perpendiculaire à la surface (100) du cristal, le champ

Intensité (unités arbitraires)
1
2
3
1.4 eV
1.2 eV
1 eV
0.8 eV
Eu S
T = 2°K
H = 50 kG
σ+
σ-

Figure 17


Rapport des
intensités σ+/σ-
1.6
1.4
1.2
1.0
EuS
H en kG
0
10
20
30
40
50

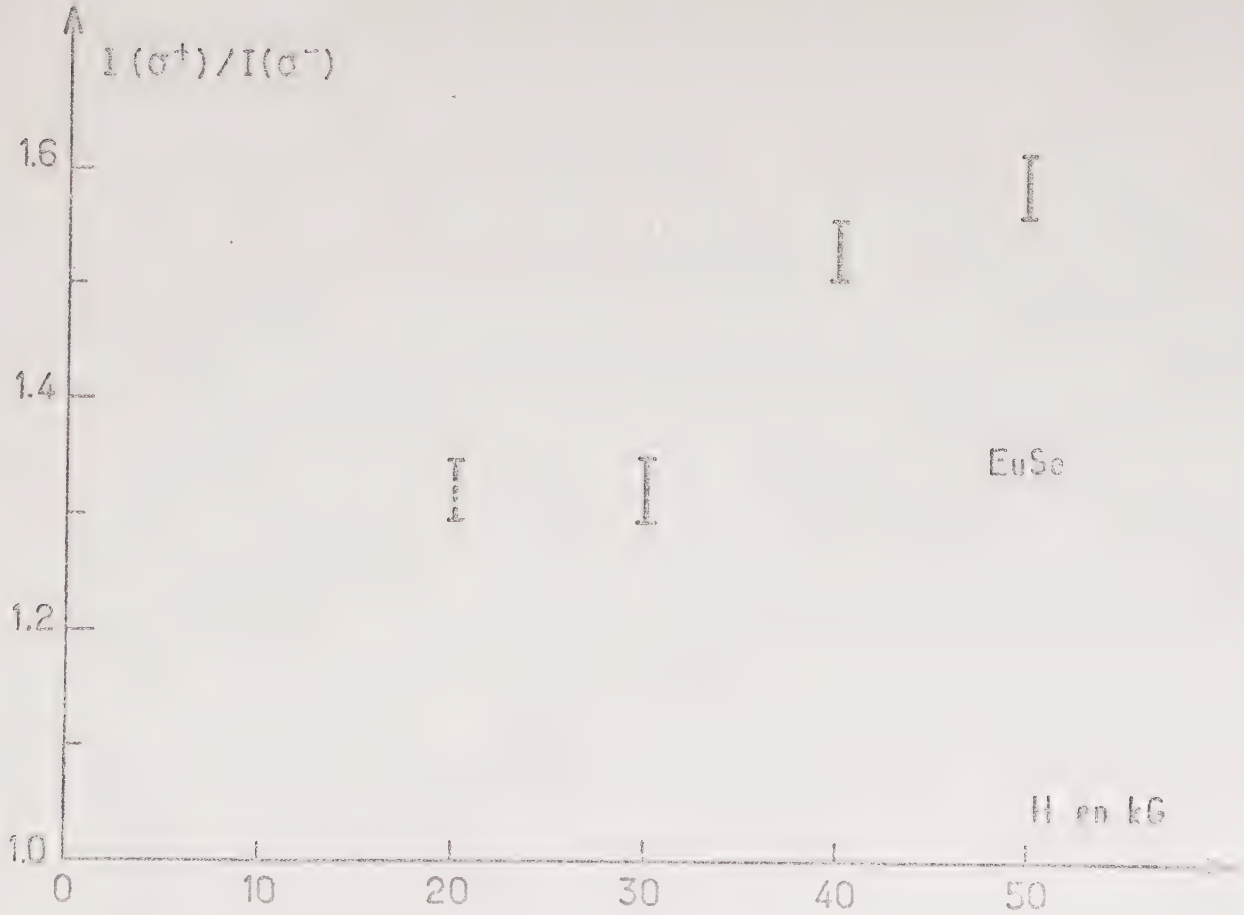

I(σ+)/I(σ-)
1.6
1.4
1.2
1.0
EuSe
H en kG
0
10
20
30
40
50

Figure 18

magnétique étant lui aussi perpendiculaire à la même surface du cristal (géométrie de Faraday). On trouve une différence d'intensité pour les lumières polarisées circulairement gauche et droite qui s'établit très vite dès que les domaines sont orientés puis qui varie peu avec l'intensité du champ (fig.18). On peut remarquer cependant que pour chaque valeur du champ, les raies d'émission σ^+ et σ^- ont des formes identiques et sont situées à la même énergie.

III. Résultats expérimentaux dans EuSe

Ils présentent de fortes analogies avec ceux obtenus dans EuS mais ne sont pas tous identiques du fait des comportements magnétiques différents. EuS est le corps ferromagnétique simple alors que EuSe est plus compliqué. On prend donc comme base de comparaison les résultats sur EuS et on examine en quoi ceux sur EuSe sont semblables ou en diffèrent. Par ailleurs la luminescence de EuSe étant dans la gamme des longueurs d'onde visibles et ne diminuant pas avec la température contrairement au cas d'EuS, son observation est plus facile et permet des résultats expérimentaux plus complets.

La luminescence dans EuSe se présente sous forme d'une raie assez large (fig.19) dont le maximum à basse température se situe vers 1,5 eV ; on a aussi de légères variations de cette énergie (entre 1,45 eV et 1,55 eV) selon le cristal étudié : la largeur de la raie est de 0,24 eV à basse température et varie un petit peu quand celle-ci augmente (de l'ordre de 20% à 100°K). Sans champ magnétique, sur toute la gamme des températures utilisées (1,7°K - 140°K), la raie de luminescence a une forme symétrique et sans structure.

Comme pour EuS, le rendement radiatif dépend de l'origine du cristal et est le meilleur pour les cristaux les plus proches de la stoechiométrie. Mais contrairement à ce qui se passe pour EuS, nous avons observé dans le cristal d'EuSe non recuit une autre raie de luminescence à plus haute énergie (2,14 eV - lumière jaune) sur laquelle nous reviendrons à la fin de ce paragraphe. Pour l'une et l'autre raies, l'intensité de la luminescence dépend linéairement de l'intensité de la source excitatrice. Par la suite, sauf mention spéciale, nous parlerons toujours de la raie à 1,5 eV car c'est elle qui est intrinsèque et qui correspond à la transition $(4f)^6\ 5d(T_{2g}) \rightarrow (4f)^7$.

Intensité (unités arbitraires)
0
1
2
3
1,6 eV
1,4 eV
1,2 eV
1 eV
H = 0
H = 50 kG
intensité x 2
EuSe
T = 2°K

Figure 19

Quand on fait varier la température, on observe un "red shift" (fig.16) comme dans EuS : quand la température décroît, le déplacement de l'émission vers les basses énergies est d'abord faible tant qu'on n'a pas atteint environ 30°K puis s'accélère vers 10°K et sature à partir de 3,8°K ; la variation d'énergie correspondante est de 0,134 eV (contre 0,06 eV en absorption (réf. 117)) ; lorsqu'on descend encore en température apparaît entre 2,9°K et 2,3°K un déplacement vers les hautes énergies (blue shift) d'environ 0,010 eV qui sature en-dessous de 2,3°K ; l'énergie de la raie de luminescence reste alors constante jusqu'aux plus basses températures atteintes (1,6°K). Contrairement à EuS, le rendement radiatif dépend peu de la température.

Un champ magnétique dans EuS renforce simplement l'ordre ferromagnétique établi et aligne les domaines ; dans EuSe à 2°K, il fait passer le cristal d'une phase ferrimagnétique à une phase ferromagnétique et aligne aussi, bien sûr, les domaines ; les résultats expérimentaux ne sont donc pas identiques :

- on observe aussi un déplacement de l'émission vers les basses énergies (0,186 eV entre 0 et 5 Teslas),
- l'intensité totale de la luminescence diminue notablement lorsqu'on applique un champ magnétique (de l'ordre d'un facteur 4 entre 0 et 5 Teslas),
- la forme de la raie qui était symétrique sans champ magnétique devient légèrement asymétrique à fort champ, un peu de la même manière que EuS ferromagnétique sans champ extérieur ; sa largeur passe de 0,24 eV à 0,27 eV (fig.19).
- dans les mêmes conditions expérimentales que pour EuS (surface de l'échantillon perpendiculaire au champ magnétique et à la direction de la lumière reçue par la détection), on trouve que le rapport entre les intensités des lumières polarisées circulairement gauche ou droite varie un peu avec le champ (fig.18) dès que celui-ci a aligné les domaines (2,5 Teslas) mais l'incertitude sur certains points expérimentaux fait qu'on ne peut exclure que le rapport reste à peu près constant avec le champ.

Le signal peut, étant donné sa longueur d'onde, être recueilli par un photomultiplicateur ce qui permet de mesurer le temps de vie de la luminescence observée ; à 4°K, on a trouvé une durée de vie de 40 ns, valeur un peu longue pour une transition permise mais qui est à rapprocher des 400 ns pour la transition $(4f)^6$ 5d (Eg) $\rightarrow$ $(4f)^7$ pour Eu^{2+} dans $CaSO_4$ (réf.94) et de la µs

Intensité (unités arbitraires)
0
1
2
3
3,2
3 eV
2,8
2,6
2,4
2,2
2 eV
1,8
1,5
Eu Se
T = 20°K
Spectre d'excitation

Figure 20

trouvée par S. Wakita et al (réf.118) toujours dans EuSe.

Le signal reçu étant suffisant, nous avons pu obtenir les spectres d'excitation de la transition, ceci à différentes températures. On observe (fig.20) un seuil pour l'énergie de la lumière excitatrice nécessaire pour obtenir la luminescence rouge (à 1,5 eV) qui se situe à basse température à 1,9 eV suivi par un maximum dans le rendement à 2,0 eV. Au-delà, le rendement radiatif diminue rapidement et passe par un minimum plat pour 2,6 eV environ avant de remonter un peu vers 3,0 eV; lorsqu'on fait varier la température le seuil d'efficacité et le maximum décroissent en énergie.

Nous avons fait des expériences de photoconductivité sur EuSe recuit et EuSe non recuit en utilisant des contacts à la laque d'argent. Dans les deux échantillons nous n'avons pas observé de photoconductivité correspondant à la transition $(4f)^7 \rightarrow (4f)^6$ 5d mais seulement une photoconductivité infrarouge ayant un maximum vers 1,65 eV et s'annulant presque complètement au-delà de 2,2 eV. Sur EuSe non recuit, nous avons en plus constaté un effet photovoltaïque particulièrement important sur les régions du cristal les plus susceptibles d'émettre de la lumière jaune (raie à 2,14 eV) ; cet effet démarre à peu près au seuil d'excitation de la raie rouge intrinsèque (à 1,5 eV) et culmine à la même énergie que le spectre d'excitation de la raie jaune (à 2,14 eV) ; il ne subit qu'un très petit red shift entre l'ambiante et 2°K et principalement entre 300°K et la température de l'azote liquide, ce qui indique que l'origine en est plutôt un effet de réseau qu'un effet magnétique.

Pour essayer de déterminer l'origine de la raie jaune (2,14 eV), nous avons refait les expériences que nous avions faites sur la transition 5d → 4f. C'est aussi une raie large (0,24 eV), au temps de vie un peu plus long : 90 ns ; elle n'est observée que sur EuSe non recuit avec une intensité qui dépend beaucoup de l'endroit du cristal excité et nous avons constaté que les régions de bon rendement pour la raie jaune étaient des régions de mauvais rendement pour la raie rouge intrinsèque et vice-versa. Sa position en énergie varie très peu avec la température, juste un léger abaissement de l'ordre de 20 meV quand on augmente la température entre 2°K et 120°K. Comme pour la raie rouge, le spectre d'excitation (fig.21) démarre à plus haute énergie (2,5 eV) et a son maximum vers 2,7 eV ; à la différence du cas précédent il possède une certaine structure et ne varie pas en énergie ni en forme lorsqu'on élève la température. Les régions du cristal qui émettent le mieux cette raie jaune

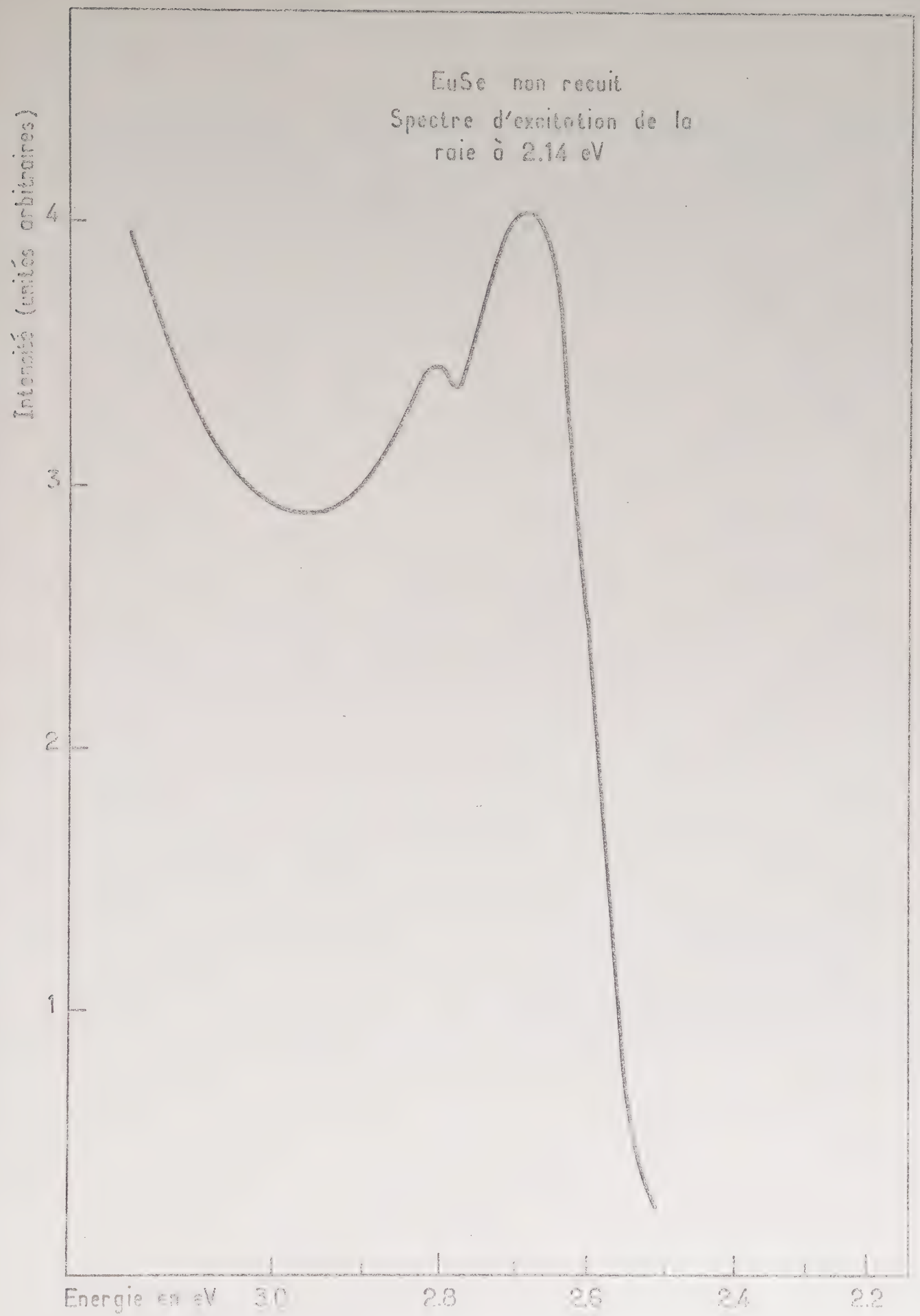

EuSe non recuit
Spectre d'excitation de la
raie à 2.14 eV
Intensité (unités arbitraires)
4
3
2
1
Energie en eV
3.0
2.8
2.6
2.4
2.2

Figure 21

sont celles où l'effet photovoltaïque est le plus important (voir plus haut). Les résultats de toutes ces expériences nous ont fait conclure qu'il s'agit d'une luminescence extrinsèque à EuSe, peut-être due à une impureté incorporée par inadvertance au moment de la fabrication.

IV. Résultats expérimentaux dans EuTe

Sur les premiers échantillons d'EuTe que nous avons reçus, nous avons observé des spectres de luminescence complexes (réf.119), pas extrêmement reproductibles mais où semblait se dégager une structure commune avec des pics vers 2 eV - 2,5 eV - 2,65 eV - 2,85 eV et 3 eV ; le pic à 2,65 eV est souvent le plus important et aurait pu correspondre à la transition $(4f)^6\ 5d(T_2g) \rightarrow (4f)^7$ en prenant un effet Frank - Condon très faible entre l'absorption et l'émission, ce qui est possible puisque ce dernier diminue le long de la série des chalcogénures d'europium.

Lorsque nous avons reçu des échantillons recuits supposés de meilleure composition, nous avons repris les expériences et nous avons observé un signal important dont le maximum d'intensité est à 1,16 eV et la largeur à mi-hauteur de 0,16 eV. Lorsqu'on fait varier la température, on ne constate aucun effet appréciable aussi bien sur la position en énergie que sur l'intensité, ce qui est plausible puisqu'il s'agit d'un antiferromagnétique et ce qui ne diffère guère des résultats de Busch, Streit et Wachter (réf.120) ; la grosse différence vient de la position en énergie qu'ils trouvent : 1,36 eV contre 1,16 eV à basse température, ce qui nous a fait émettre des doutes sur l'origine de notre signal et explique le peu d'expériences effectuées ici sur EuTe. Néanmoins, étant donné les fluctuations d'énergie du niveau $5d(T_2g)$ constatées dans EuS et EuSe, il reste possible que la fluorescence à 1,16 eV observée dans EuTe stoechiométrique corresponde bien à la transition $(4f)^6\ 5d(T_2g) \rightarrow (4f)^7$.

LUMINESCENCE DANS UN SEMI-CONDUCTEUR MAGNETIQUE

Les chalcogénures d'europium sont des semi-conducteurs avec une largeur de bande interdite entre 1 et 2 eV. Néanmoins, le fait que l'europium soit une terre rare leur confère des caractéristiques particulières ; par exemple, la petitesse de la couche 4f fait que chaque ion dans l'état fondamental peut être traité isolément ; par ailleurs, aux propriétés habituelles des semi-conducteurs vont s'ajouter les interactions d'échange entre les porteurs de charge et les spins localisés des ions et la plupart des caractéristiques électroniques de ces corps vont dépendre de l'ordre magnétique du cristal, ceci d'une façon plus complexe que si l'on avait ajouté un simple champ magnétique extérieur.

Pour simplifier ce problème, on le divise un peu arbitrairement en deux parties distinctes ; on examine d'abord le problème de l'ion isolé dans une matrice cristalline qui aurait les mêmes propriétés au point de vue champ cristallin (symétrie, intensité) que le cristal réel lui-même ; on traite ensuite la question du semi-conducteur en s'aidant cependant des résultats précédents car la transition garde une partie de son caractère atomique.

I. Ion "isolé" dans un cristal

Soit un ion Eu^{2+} dans un environnement de symétrique cubique avec un champ cristallin identique à celui d'un chalcogénure d'europium mais ceci mis à part considéré comme isolé ; c'est à peu près la situation de Eu^{2+} dans CaF_2 (réf.121 - 124), KCl (réf.122), $CaSO_4$ (réf.94), etc...à la différence près que ces corps n'exercent pas le même champ cristallin sur l'ion Eu^{2+} que le cristal d'EuS par exemple.

On s'intéresse à la luminescence correspondant à la transition $(4f)^6\ 5d(T_{2g}) \rightarrow (4f)^7$ où un électron excité dans la couche 5d retombe sur la couche 4f. Bien que ce soit un problème à 7 électrons donc complexe, on bénéficie de la simplification apportée par l'état d'arrivée ; en effet, les 7 électrons 4f de l'état de base forment une couche semi-complète

dont l'état de plus basse énergie (le premier au-dessus est très haut à plus de 3 eV, voir la première partie) est caractérisé par les 7 spins parallèles S = 7/2 et un moment orbital total nul L = 0 donc sans couplage spin-orbite et sans influence du champ cristallin ; c'est un niveau très étroit (largeur inférieure au meV) en l'absence de champ magnétique. L'étude de la transition se ramène donc en grande partie à l'étude de l'état initial.

1) L'état excité : étude des couplages

L'hamiltonien pour l'état excité $(4f)^6$ 5d d'un ion Eu^{2+} dans un cristal est, en plus des termes d'attraction du coeur qui définissent les états atomiques :

$$H = C_d + C_f + \lambda_d \vec{\ell}_d \cdot \vec{s}_d + \gamma_f \sum_i \vec{\ell}_{fi} \cdot \vec{s}_{fi} + H_{df} + H_{ff}$$

C_d et C_f représentent le champ cristallin pour les électrons 5d et 4f

$\lambda_d \vec{\ell}_d \cdot \vec{s}_d$ est le couplage spin-orbite pour l'électron 5d ; $\lambda_d \simeq 126{,}5$ meV

$\gamma_f \vec{\ell}_{fi} \cdot \vec{s}_{fi}$ est le couplage spin-orbite pour le $i^{ème}$ électron 4f ; $\gamma_f \simeq 175{,}3$ me

H_{ff} représente les interactions de Coulomb et d'échange entre électrons 4f

H_{df} représente les interactions de Coulomb et d'échange entre électrons 5d et 4f.

Pour traiter cet hamiltonien, il faut connaître l'ordre de grandeur des différentes perturbations.

a/ les interactions dans Eu^{3+} (les 6 électrons 4f)

- les spins des 6 électrons 4f se couplent parallèlement entre eux ; l'énergie du niveau qui correspond à un des spins antiparallèle aux autres est à plusieurs eV au-dessus du niveau initial : on peut donc considérer le spin total S = 3 comme une donnée acquise.
- le moment orbital total des 6 électrons 4f peut lui aussi être regardé comme bien défini : L = 3 ; en effet la distance en énergie entre le multiplet F(L = 3) et le multiplet D(L = 2) pour Eu^{3+} dans

$LaCl_3$ par exemple (réf.125) est d'environ 2 eV.

- entre le spin total S = 3 et le moment orbital total L = 3 existe un couplage spin-orbite qui lève une partie de la dégénerescence du niveau et sépare les termes du multiplet définis par J = 0, 1...6 ; le multiplet a une largeur totale de 0,6 eV et se note ^7F_J.
- l'action du champ cristallin sur les niveaux ^7F_J est d'un ordre de grandeur négligeable en regard des autres interactions (une dizaine de meV) ; le seul effet pourra être un élargissement éventuel des raies mais comme d'autres facteurs plus importants interviendront, nous n'en tiendront pas compte.
- à ces interactions, il faut ajouter les effets d'un champ magnétique extérieur éventuel ou d'un champ "moléculaire" dans le cas d'un cristal magnétiquement ordonné.

b/ 1'électron 5d pris isolément

Cet électron a un spin $s = \frac{1}{2}$ et un moment orbital $\ell = 2$. L'interaction la plus forte qu'il subit est l'action du champ cristallin qui sépare le niveau 5d en niveaux 5d(Eg) et 5d(T_{2g}) distants selon les chalcogénures de 1,6 eV à 3,2 eV (réf.41). Dans les cas qui nous intéressent c'est le niveau 5d(T_{2g}) de symétrie Γ_5^+ qui est à plus basse énergie.

Le couplage spin-orbite appliqué au niveau 5d donne une valeur de $\vec{j}$ qui peut être 5/2 ou 3/2 et a une force de l'ordre d'une centaine de meV.

A tout cela, il faut ajouter l'action possible d'un champ magnétique.

c/ les interactions dans l'ion Eu^{2+}

Aux interactions vues ci-dessus, il faut ajouter celles entre l'électron 5d et les 6 électrons 4f : on a à considérer principalement les interactions coulombienne et d'échange. L'énergie de Coulomb et d'échange entre un électron 5d et les électrons 4f en configuration ^7F s'exprime en suivant Yanase et Kasuya (réf.126) en fonction du spin total S (qui peut prendre les valeurs 7/2 ou 5/2) et du moment angulaire orbital total L (qui peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et 5) par :

$$H_{df} = f_o F_o + f_2 F_2 + f_4 F_4 + g_1 G_1 + g_3 G_3 + g_5 G_5$$

où F_k et G_k sont les intégrales de Slater et f_k et g_k sont des coefficients calculables dépendant de L et de S. Les intégrales de Slater ne sont pas connues pour l'europium mais on peut extrapoler leurs valeurs à partir de celles d'autres terres rares.

Le calcul de l'interaction d-f est rendu difficile par le fait que l'interaction coulombienne 4f-5d est en partie écrantée par les couches complètes 5s et 5p dont les orbitales sont entre les orbitales 4f et les orbitales 5d ; cependant l'interaction d'échange est beaucoup moins affectée par cet écrantage. Dans ces conditions, il est raisonnable de prendre comme approximation des interactions isotropiques et un échange du type $2I\ \vec{S}_d.\vec{S}_f$.

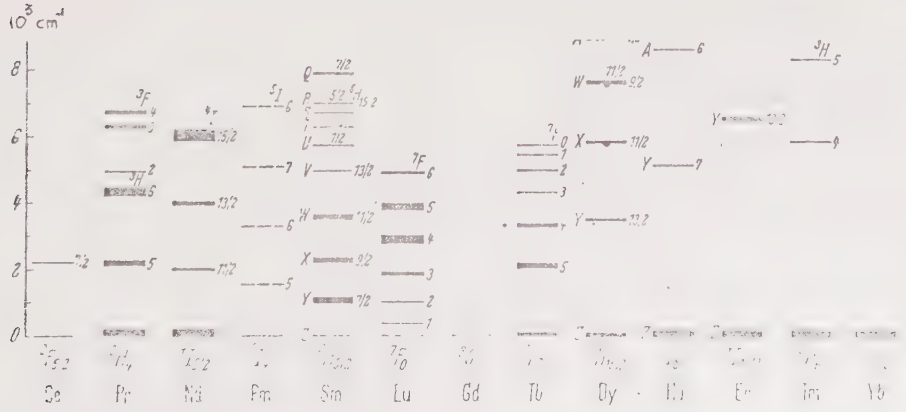
En conclusion, les couplages qui existent dans la configuration $(4f)^6\ (^7F)$ 5d peuvent être considérés dans l'ordre suivant :

- l'action du champ cristallin sur le niveau 5d qui le sépare en deux niveaux, T_{2g} et Eg
- le couplage spin-orbite dans la configuration ^7F des 6 électrons 4f
- les autres interactions qui sont du même ordre de grandeur : couplage spin-orbite sur 5d, interaction de Coulomb et d'échange entre électrons 4f et 5d.

2) L'état excité : niveaux d'énergie et fonctions d'onde

a/ les six électrons 4f

Ils sont dans un état défini par S = 3 et L = 3. Le couplage spin-orbite fait qu'on n'a plus $\vec{S}$ et $\vec{L}$ comme bons nombres quantiques, mais $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$; J peut prendre toute valeur entière comprise entre 0 et 6. Les états de J différents sont splittés et c'est l'état correspondant à J = 0 qui est à l'énergie la plus basse.



D'après Dicke, Crosswhite, Duven. (réf.125)

L'écart entre le niveau J = 0 et le niveau J = 1 est de 46 meV ; aux températures où ont été faites les expériences, en admettant la thermalisation (ce qui est plausible puisque la durée de vie est de 40 ns) on peut considérer en première approximation que seul le niveau J = 0 est peuplé.

Cette dernière considération apporte des simplifications dans l'étude de la recombinaison car l'état des 6 électrons 4f est alors bien défini et les interactions anisotropes fortement réduites. La fonction d'onde $|J = 0, J_z = 0\rangle$ se décompose aisément sur la base des fonctions $|L,M_L\rangle|S\ M_S\rangle$

$$|J = 0,J_z = 0\rangle = \frac{1}{\sqrt{7}} \Big[|L=3\ M_L=3\rangle\ |S=3\ M_S=-3\rangle + |3,-3\rangle_L\ |3,3\rangle_S$$
$$- |3,2\rangle\ |3,-2\rangle - |3,-2\rangle\ |3,2\rangle$$
$$+ |3,1\rangle\ |3,-1\rangle + |3,-1\rangle\ |3,1\rangle$$
$$- |3,0\rangle\ |3,0\rangle \Big]$$

Tant que les perturbations ultérieures (champ magnétique : $\vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S})$, échange avec les voisins : $\sum_j \vec{S}_o.\vec{S}_j$) resteront suffisamment faibles par rapport au couplage spin-orbite pour ne pas mélanger les niveaux de J différents, le niveau J = 0 restera peu sensible à ces perturbations.

b/ <u>l'électron 5d</u>

Cet électron 5d est caractérisé par $\ell = 2$ et $s = \frac{1}{2}$. Le champ cristallin le sépare en deux niveaux

$s = \frac{1}{2}\quad \ell = 2$

$\Gamma_3^+(Eg)$

$$\delta = \frac{|2,2\rangle + |2,-2\rangle}{\sqrt{2}}$$
$$\gamma = |2,0\rangle$$

$\Gamma_5^+(T_{2g})$

$$\alpha = \frac{|2,2\rangle - |2,-2\rangle}{i\sqrt{2}}$$
$$\beta = \frac{|2,1\rangle - |2,-1\rangle}{i\sqrt{2}}$$
$$\lambda = \frac{|2,1\rangle + |2,-1\rangle}{\sqrt{2}}$$

La fonction écrite $|2,1\rangle$ est une abréviation de $|\ell=2,\ m_\ell=1\rangle$, c'est-à-dire $\bigvee_{\ell=2}^{m_\ell=1}$. Le fait que le niveau 5d soit assez bien séparé des autres niveaux avec lesquels le champ cristallin pourrait le coupler permet de dire que α, β... sont bien en première approximation les fonctions d'onde de l'électron d et non simplement des fonctions ayant les mêmes propriétés de symétrie que les vraies fonctions d'onde. En coordonnées cartésiennes, α, β et γ se réécrivent à des facteurs de proportionnalité près xy, zx et yz et δ et ζ, $x^2 - y^2$ et $2z^2 - x^2 - y^2$; les trois premières orbitales sont plutôt dirigées suivant les axes $[110]$ du cube c'est-à-dire pointent vers les autres Eu^{2+} dans un chalcogénure d'europium alors que les deux dernières sont plus souvent les axes $[100]$, c'est-à-dire pointent en direction des anions. L'électron 5d étant repoussé par la charge des anions et attiré par celle des cations, on comprend aisément l'action du champ cristallin (modèle des charges ponctuelles sans tenir compte des effets de liaison).

Le niveau T_{2g} est de dégénérescence 6 car en plus de la dégénérescence orbitale 3, il reste les deux possibilités de spin $\uparrow$ et $\downarrow$. Si on introduit maintenant le couplage spin-orbite $\lambda_d \vec{\ell}_d.\vec{s}_d$ et seulement lui, on obtient un résultat inexact puisqu'on ne tient pas compte de l'interaction d'échange. Néanmoins, il est intéressant en tant que cas limite correspondant à une interaction d'échange nulle.

Le couplage spin-orbite lève une partie de la dégénérescence du niveau T_{2g} et le sépare en deux niveaux, le plus bas de dégénérescence 4, le plus haut de dégénérescence 2. Contrairement aux cas usuels où on pourrait dire qu'ils correspondent à $j = 5/2$ et $j = 3/2$, ces niveaux ne sont pas de j pur car avant le couplage spin-orbite s'est exercé le champ cristallin qui a déjà perturbé le niveau $\ell = 2$, $s = \frac{1}{2}$. Les fonctions propres du niveau le plus bas peuvent s'exprimer soit sur la base $|\ell m_\ell\rangle\ |s,m_s\rangle$ soit sur la base $|j,m_j\rangle$. Dans le premier cas on a (avec $\uparrow$ pour $|s=\frac{1}{2}\ m_s=\frac{1}{2}\rangle$ et $\downarrow$ pour $|s=\frac{1}{2}\ m_s=\frac{1}{2}\rangle$

$$\begin{cases} \psi_1 = |2\ -1\rangle\uparrow \\ \psi_2 = \sqrt{\frac{1}{3}}|2\ -1\rangle\downarrow + \sqrt{\frac{1}{3}}(|2\ 2\rangle - |2\ -2\rangle)\uparrow \\ \psi_3 = \sqrt{\frac{1}{3}}(|2\ 2\rangle - |2\ -2\rangle)\downarrow + \sqrt{\frac{1}{3}}|2\ 1\rangle\uparrow \\ \psi_4 = |2\ 1\rangle\downarrow \end{cases}$$

Sur la seconde base, ces mêmes fonctions s'écrivent :

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle\ -\sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\psi_2 = \sqrt{\frac{1}{15}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{1}{3}}\,\left|\frac{5}{2}\ \ \frac{5}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ -\frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\psi_3 = \sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\right\rangle\ -\sqrt{\frac{1}{3}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}\right\rangle\ +\sqrt{\frac{1}{15}}\,\left|\frac{3}{2}\ \ \frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ \ \frac{1}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ \ \frac{1}{2}\right\rangle$$

Dans cette dernière formulation, j_z est diagonal et l'élément de matrice $\langle\psi_i|j_z|\psi_i\rangle$ vaut pour i = 1,2,3 et 4 respectivement -1/2, -1/6, +1/6, +1/2 ; on peut remarquer qu'à un facteur 3 près, on retrouve la séquence -3/2, -1/2, +1/2, +3/2.

En tenant compte simultanément du couplage spin-orbite et de l'interaction d'échange exprimée sous la forme $-Fs_z$*, Güntherodt, Wachter et Imboden (réf.20) ont calculé les niveaux d'énergie et les fonctions propres associées en fonction du paramètre $\beta = F/\lambda$ c'est-à-dire des forces respectives de l'interaction d'échange et du couplage spin-orbite. Si nous les exprimons sur la base des $|j,mj\rangle$, les fonctions d'onde s'écrivent :

---

* En tenant compte des interactions d'échange, l'hamiltonien pour l'électron 5d s'écrit :

$$H = \lambda_d\ \vec{\ell}.\vec{s}\ \ -2J_o\ \vec{s}.\vec{S}_o - \sum_j 2J_j\ \vec{s}.\vec{S}_j$$

S_o est le spin de l'ion Eu^{3+}, J_o la constante qui mesure la force de l'interaction d'échange et qui dépend de l'état de l'ion Eu^{3+} ; on anticipe un peu sur le cas du cristal (et non plus de l'ion isolé) en écrivant le terme de l'échange avec les voisins mais cela permet de traiter de suite le cas général en prenant

$$H = \lambda_d\ \vec{\ell}.\vec{s} - Fsz$$

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle\ -\ \sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ -\frac{1}{2}\right\rangle$$

$$\psi_2 = \frac{2\sqrt{1-g}\ -\sqrt{g/2}}{\sqrt{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{3}{2}\right\rangle + \sqrt{\frac{g}{2}}\,\left|\frac{5}{2}\ \frac{5}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{1-g}\ +\sqrt{2g}}{\sqrt{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ -\frac{3}{2}\right\rangle$$

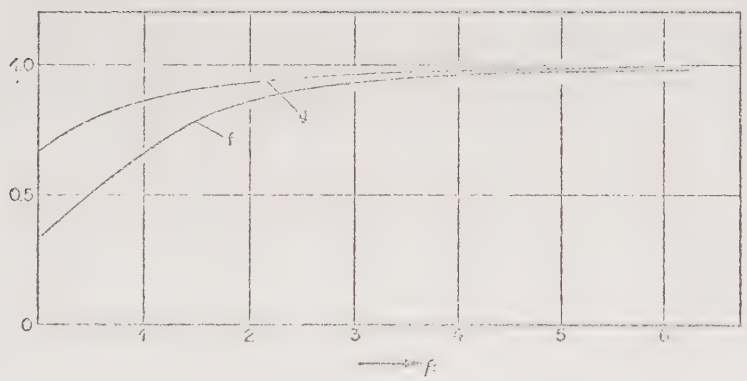
$$\psi_3 = \frac{2\sqrt{f}\ +\sqrt{(1-f)/2}}{\sqrt{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ \frac{3}{2}\right\rangle - \sqrt{\frac{1-f}{2}}\,\left|\frac{5}{2}\ -\frac{5}{2}\right\rangle + \frac{\sqrt{2(1-f)}\ -\sqrt{f}}{\sqrt{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ \frac{3}{2}\right\rangle$$

$$\psi_4 = \sqrt{\frac{2}{5}}\,\left|\frac{5}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle\ +\ \sqrt{\frac{3}{5}}\,\left|\frac{3}{2}\ \frac{1}{2}\right\rangle$$

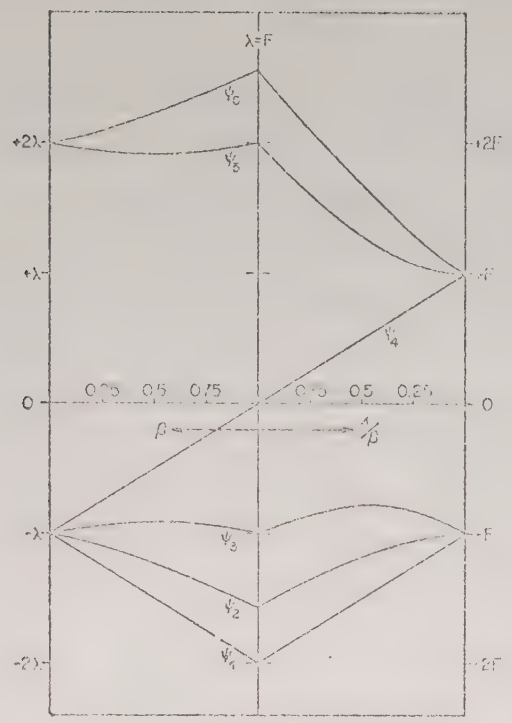
avec $\beta = F/\lambda$

$$g = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{2\beta + 1}{\sqrt{9+4\beta+4\beta^2}}\right]$$

$$f = \frac{1}{2}\left[1 + \frac{2\beta - 1}{\sqrt{9-4\beta+4\beta^2}}\right]$$



f et g fonctions de β



Valeurs propes de l'énergie en fonction de β.

(réf. 20)

A gauche, on est dans la limite du couplage spin-orbite seul, avec deux niveaux de dégénérescence 4 et 2 ; à droite on est dans le cas où seule existe l'interaction d'échange (ou bien elle est infiniment plus forte que le couplage spin-orbite) et on a deux niveaux de même dégénérescence orbitale 3 correspondant respectivement aux spins ↑ et ↓.

j_z est toujours diagonal dans la représentation et la valeur de l'élément de matrice $\langle\psi_i|j_z|\psi_i\rangle$ vaut respectivement pour i = 1,2,3 et 4, $-\frac{1}{2}$, $2g-\frac{3}{2}$, $2f-\frac{1}{2}$ et $+\frac{1}{2}$.

3) Recombinaison radiative. Polarisation circulaire

On reste dans le cadre de l'ion isolé dans un cristal. Le rapport des forces du couplage spin-orbite et de l'interaction d'échange sur l'électron n'est pas bien connu (par ailleurs, en passant au cristal réel, l'interaction d'échange ne sera plus celle intra-ionique et dépendra de l'état du cristal ; f est un bon paramètre variationnel). Pour simplifier les choses, on regarde d'abord ce qui se passe sans champ magnétique, mais avec l'axe Oz déterminé par le spin S = 3 des 6 électrons 4f.

En supposant qu'il y a thermalisation dans l'état d'énergie la plus basse de l'état excité avant la recombinaison, la transition qu'on étudie est

$(4f)^6\,{}^7F_0$, 5d(T_{2g}) $\qquad\qquad$ $(4f)^7\,{}^8S_{7/2}$, M_j

L'état des 6 électrons 4f est défini par J = 0 et donc $M_J = 0$; l'électron 5d est dans un état mélange de j = 3/2 et j = 5/2 avec des valeurs de j_z diverses mais fixées (voir paragraphe précédent). On arrive dans un état J = 7/2 ; pour y arriver par une transition dipolaire électrique, la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ fait que seule la partie j = 5/2 de la fonction d'onde de l'électron 5d pourra servir.

On peut calculer les probabilités pour que la transition se fasse avec $\Delta M_{total} = +1$, 0 ou -1 c'est-à-dire que la lumière émise soit polarisée circulairement (gauche ou droite) ou linéairement. On va les calculer séparément pour chacun des états ① ... ④ appelés ainsi parce que la fonction d'onde de l'électron 5d y est dénommée ψ_1 ... ψ_4.

A partir de l'état ①

A des coefficients de proportionnalité près qui seront les mêmes pour tout, les probabilités de transition pour σ^+ et σ^- sont :

$$\sigma+ \quad : \quad \frac{1}{7}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{3}{35} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} = 5/3$$

Ces probabilités sont indépendantes de β puisque la fonction d'onde ψ_1 l'est, (alors que l'énergie du niveau 1 en dépend).

A partir de l'état ②

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{14}\left(6 - 5g - 3\sqrt{2g(1-g)}\right)$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{14}\frac{3}{5}\left(2 + 7g - \sqrt{2g(1-g)}\right)$$

Dans la limite du couplage spin-orbite seul (β=0, g=2/3)

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{21}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{14}\frac{18}{5} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} = \frac{5}{27}$$

Dans la limite du couplage spin-orbite nul (β→∞, g=1)

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{14}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{14}\frac{27}{5} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} \text{ le même}$$

A partir de l'état ③

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{14}\ \frac{3}{5}\ (2f + 9(1-f) + \sqrt{2f(1-f)})$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{14}\ (6f + (1-f) + 3\sqrt{2f(1-f)})$$

Dans la limite du couplage spin-orbite seul ($\beta=0$, $f=\frac{1}{3}$)

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{14}\ \frac{22}{5}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{14}\ \frac{14}{3} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} = \frac{66}{70}$$

Dans la limite du couplage spin-orbite nul ($\beta\to\infty$ $f=1$)

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{1}{14}\ \frac{6}{5}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{6}{14} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} = \frac{1}{5}$$

A partir de l'état ④

$$\sigma^+ \quad : \quad \frac{3}{35}$$

$$\sigma^- \quad : \quad \frac{1}{7} \qquad P_{\sigma^+}/P_{\sigma^-} = \frac{3}{5}$$

On voit donc que le rapport entre les polarisations circulaires gauche et droite ne sera pas le même selon qu'on part d'une situation où ①, ②, ③ et ④ sont dégénérés ou très voisins ($\beta\simeq 0$), où seul ① est peuplé après thermalisation (β autour de 1) ou bien où ①, ② et ③ sont dégénérés ou très voisins (β très grand).

Lorsqu'on applique un champ magnétique au système, l'hamiltonien des principales perturbations (autres que le champ cristallin) sur l'électron 5d s'écrit :

$$H = H_o + H_1 \qquad \begin{aligned} H_o &= \lambda_d\ \vec{\ell}.\vec{s} - Fs_z \\ H_1 &= \mu_B\ \vec{H}.(\vec{\ell}+2\vec{s}) \end{aligned}$$

Dans ce qui précède, on a pris une interaction d'échange qui s'écrivait $\vec{F}.\vec{s}$ avec $\vec{F}$ suivant Oz ; cela sous-entendait que les spins $\vec{s}$ des électrons 4f étaient suivant Oz. Si on ajoute un champ magnétique extérieur, on se place dans la région expérimentale où le champ aligne les domaines c'est-à-dire est colinéaire avec la direction des spins. On peut réécrire l'hamilto-

nien sous la forme :

$$H = \lambda \vec{\ell}.\vec{s} + \mu_B \vec{H}.(\vec{\ell}+\vec{s}) + \mu_B \vec{H}.\vec{s} - Fs_Z$$

$$H = \lambda \vec{\ell}.\vec{s} - \mu_B H\, j_z - (F+\mu_B H)s_z$$

L'action d'un champ magnétique extérieur sur l'hamiltonien va donc être de renforcer la constante d'échange et d'introduire un terme en j_z ; or les états ①, ②, ③, ④ construits précédemment sont des fonctions propres de l'opérateur j_z. Ce nouveau terme dans l'hamiltonien ne va donc pas remélanger les états. L'action principale d'un champ magnétique extérieur dans le cadre du modèle développé précédemment sera donc de faire passer à une plus grande valeur de β.

II. Le cristal semi-conducteur EuX

1) Discussion de la structure de bande

Les calculs de structure de bande par la méthode APW (voir chap.I) présentent l'image d'une "bande f" ; en réalité on ne peut pas dire que les couches f forment une bande au sens usuel du terme et l'approximation des bandes n'est pas valable pour elles ; la largeur de bande obtenue par le calcul est d'ailleurs très faible et confirme le fait que l'énergie d'extraction d'un électron f est supérieure au gain d'énergie par délocalisation. On peut prévoir ce résultat en remarquant que les intégrales de transfert entre électrons f d'ions voisins sont très petites du fait du faible recouvrement des orbitales.

Lorsqu'on a affaire à un ion Eu^{3+} et non plus à un ion Eu^{2+}, on considère qu'il s'agit d'un trou pour employer la terminologie habituelle aux semi-conducteurs. A cause toujours du faible recouvrement et en plus, de la distorsion cristalline autour de la charge positive (voir plus loin), les trous restent localisés là où ils ont été créés. Ceci est vérifié expérimentalement pour EuO et EuS par le fait que lorsqu'on dope intentionnellement le cristal, il n'en résulte pas une conductivité de type p (réf.127). Par contre dans EuSe et EuTe, les états 4f affleurent la bande de valence due à l'anion (réf.32) :

par hybridisation, le trou peut être transféré et une conductivité de type p en résulter.

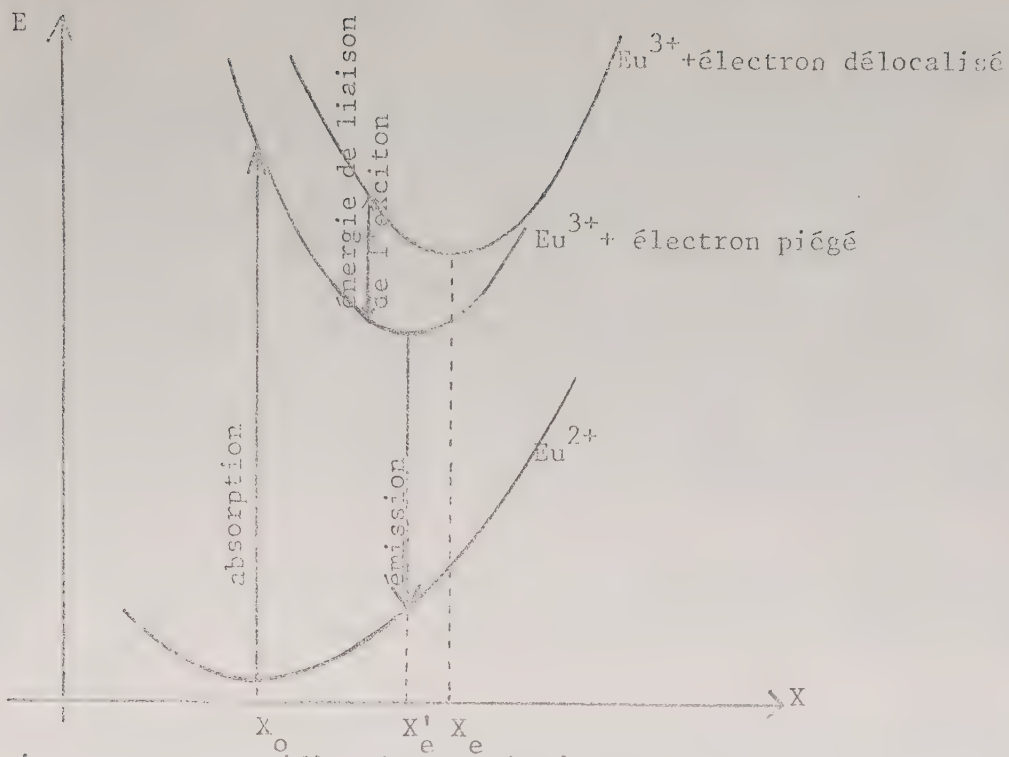
D'après les calculs de structure de bande, la bande de conduction est de type hybride 5d-6s. Les expériences d'optique ne permettant pas de relier directement l'état 6s à l'état 4f par une transition permise, on n'observera que ce qui correspond à 5d ; néanmoins il faudra tenir compte du caractère hybride de la bande de conduction dès qu'on parlera de photoconductivité, de mobilité, de rendement, de temps de vie, etc...

2) L'effet Frank-Condon

Dans les chalcogénures d'europium, l'absorption se fait à plus haute énergie que la luminescence bien qu'il s'agisse de la même transition ; par exemple pour EuS, l'absorption commence vers 1,5 eV à basse température alors que le maximum de l'émission a lieu vers 1,25 eV (1,74 eV → 1,45 eV pour EuSe). Ce déplacement vers les basses énergies entre l'absorption et l'émission est dû à un effet Frank-Condon assez important. Nous ne rappellerons que brièvement en quoi il consiste puisque cela a été traité ailleurs (voir par exemple réf.308) mais nous en tirerons les conséquences pour le cas qui nous intéresse.

Dans l'approximation de Born-Oppenheimer, on traite le problème des électrons pour une configuration donnée de l'environnement cristallin et on trouve des niveaux d'énergie qui dépendent de la configuration ; celle-ci peut être caractérisée dans les cas simples par un seul paramètre X appelé coordonnée de configuration. L'état de base et l'état excité n'ont pas toujours leur minimum d'énergie pour le même arrangement cristallin ; le principe de Frank-Condon veut que pendant que s'effectue la transition électronique (absorption ou émission), la configuration soit considérée comme gelée, ce qui se traduit dans le schéma ci-dessous par des flèches verticales.

Dans le cas de la transition étudiée ici, l'état fondamental est caractérisé par les 7 électrons 4f, fortement localisés et entourés par les couches complètes 5s et 5p. Lorsqu'il y a un ion Eu^{3+} à la place d'un ion Eu^{2+}, les anions premiers voisins tendent à se rapprocher de cette charge positive, les cations premiers voisins à s'en écarter, etc... ; on a une nouvelle valeur de la coordonnée de configuration pour le minimum d'énergie. Cette situation est celle de l'état excité lorsque l'électron est fortement délocalisé dans le cristal.



Si maintenant on considère le cas où l'électron est piégé par le "trou" Eu^{3+}, les anions premiers voisins ne "voient" plus une différence de charge égale à +1 mais quelque chose compris entre 0 et 1 à cause de la présence partielle de l'électron entre eux et l'ion Eu^{3+} ; la distorsion cristalline est alors moins grande que lorsque l'électron est délocalisé. Par ailleurs l'énergie d'interaction coulombienne entre le trou et l'électron (énergie de liaison de l'exciton) est légèrement modifiée par rapport à la même situation mais sans distorsion cristalline ; elle sera plutôt un peu plus petite et le rayon de l'orbite de Bohr un peu plus grand.

La conséquence de cet effet Frank-Condon est que l'émission a lieu à plus basse énergie que l'absorption et que la raie est assez large (réf.123) ; sa largeur variera avec la température car lorsqu'on peuple thermiquement l'état excité, on aboutit sur une plus grande plage de la courbe d'énergie de l'état fondamental. Le fait que l'électron 5d ne reste pas exclusivement sur son site d'origine est important dans l'observation de cet effet F.K. car pour les spectres d'Eu^{2+} dans une matrice isolante ($CaSO_4$, réf.94) contrairement au cas des chalcogénures d'europium, la raie sans phonon se voit nettement en émission et en absorption, ce qui implique une faible modification de la configuration.

3) Les effets polaron sur un électron de la bande de conduction

C'est en quelque sorte le pendant du problème vu ci-dessus, l'effet Frank-Condon étant dû principalement à la déformation du réseau cristallin autour du trou immobile et l'effet polaron traitant du nuage de polarisation du réseau qu'un électron en se déplaçant entraîne avec lui.

Dans un cristal ionique, un électron peut se faire piéger par le nuage de polarisation qu'il forme lui-même autour de sa charge (réf.128). Des arguments simples permettent d'estimer le puits de potentiel dans lequel se place l'électron :

- à grande distance de l'électron, l'énergie potentielle d'une autre charge dans le cristal est $e^2/\varepsilon r$, ε étant la constante diélectrique statique (situation réelle)

- si le cristal était complètement rigide, on n'aurait pas d'effet polaron ; le cristal rigide est équivalent au fait que les ions ne suivent pas les déplacements de l'électron, donc que ces derniers sont infiniment rapides par rapport à ceux des ions ; on prend alors ε_∞ au lieu de ε.

Par conséquent, l'énergie potentielle $V_p(r)$ dans le puits de potentiel dû au déplacement des ions est donnée par :

$$V_p(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon_p r} \qquad \text{avec } \frac{1}{\varepsilon_p} = \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon}$$

Il existe deux approximations limites, celle du petit polaron et celle du grand polaron; le premier cas arrive lorsque la masse effective est très grande, c'est-à-dire que l'énergie cinétique de localisation dans un puits de rayon r_p : $\hbar^2\Pi^2/2m^*r_p^2$ est négligeable ; r_p est souvent moins que la distance entre ions et le déplacement de l'électron aux basses températures se fait par sauts. L'autre cas est celui du grand polaron qui a lieu lorsque m^* n'est pas trop grande.

Des résultats moins grossiers peuvent être obtenus (réf.129) en introduisant la constante de couplage électron-phonons de Fröhlich :

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar\varepsilon_p\sqrt{2}} \sqrt{\frac{m_o}{\hbar\omega_{LO}}} \sqrt{\frac{m^*}{m_o}}$$

On calcule pour EuS, en prenant m^* en bas de la bande de conduction donnée par J.Cho (réf.32) :

$$\alpha = 1,4$$

Comme α est compris entre 1 et 5, on est dans la zone de couplage intermédiaire et le modèle du grand polaron s'applique bien. On en tire

$$W_p \simeq 0,1\ \alpha^2\ h\omega_{LO} = 6,5 \text{ meV pour EuS}$$

4) L'exciton magnétique

Dans ce qui suit, nous allons principalement parler d'EuS qui est un ferromagnétique simple et dont on a pu étudier la luminescence, quitte à revenir par la suite sur le cas d'EuSe et de EuTe.

Le spin de l'électron de conduction interagit avec les spins des ions localisés par une interaction du type :

$$H = -\sum_i 2J(\vec{r}-\vec{R}_i)\ \vec{s}.\vec{S}_i$$

$\vec{S}_i$ est le spin de l'ion au site i (position $\vec{R}_i$) et $\vec{s}$ est le spin de l'électron de conduction au point $\vec{r}$; la sommation se fait sur tous les sites du réseau. Le résultat de cette interaction est que le spin de l'électron tend à aligner les spins des ions autour de lui. On peut relier la constante d'échange $J(\vec{r}-\vec{R}_i)$ à la constante d'échange atomique connue J_{fd} entre les électrons 4f et l'électron 5d sur un même site europium. En effet, la fonction d'onde de l'électron de conduction à caractère 5d peut s'écrire :

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i^N \varphi(\vec{R}_i)\ \phi_{5d}(\vec{r}-\vec{R}_i)$$

$\phi_{5d}(\vec{r}-\vec{R}_i)$ est la fonction d'onde atomique d'un électron 5d sur un ion au site $\vec{R}_i$*.

---

* Remarque : A.Yanase et T.Kasuya ont montré (réf.126) que la construction de la fonction d'onde de l'électron avec des fonctions atomiques différentes de celle du site central amène à une énergie de l'ensemble plus élevée par diminution de la symétrie de translation ; autrement dit, puisque les règles de sélection imposent que la fonction d'onde soit 5d sur le site où se fait la transition, les combinaisons avec les fonctions sur les autres ions donneront l'énergie la plus basse si celles-ci sont aussi 5d.

$\varphi(\vec{R})$ est une fonction enveloppe qui se rapproche des ondes planes pour un électron délocalisé et des fonctions hydrogénoïdes pour un électron sur une impureté ; l'expression serait plus rigoureuse avec des fonctions de Wannier mais dans ce cas-ci, elles diffèrent très peu des fonctions atomiques. Dans ces conditions, étant donné que la valeur de l'intégrale d'échange résulte d'intégrales du type :

$$\int \phi_1^*(1)\ \phi_2^*(2)\ V_{12}\ \phi_1(2)\ \phi_2(1)$$

on peut prendre avec une bonne approximation :

$$J_{\text{électron}\longleftrightarrow\text{ion au site i}} = J_{fd} \left| \varphi(\vec{R}_j) \right|^2$$

Si l'électron est localisé dans un volume V pas trop grand du cristal, étant donné que l'interaction d'échange f-d est bien plus importante que l'interaction d'échange f-f entre les cations, il alignera complètement les spins localisés à l'intérieur du volume V même si on est en dehors de la région de température où l'ordre ferromagnétique s'établit spontanément dans le cristal : on aura alors une petite enclave ferromagnétique.

On peut envisager différentes situations pour l'état de départ de l'électron 5d qui se recombine avec le trou constitué par Eu^{3+} : l'électron peut être un électron de conduction complètement délocalisé sur tout le cristal ; il peut s'auto-piéger dans la région où il a aligné les spins des ions parallèlement à lui-même et se déplacer avec son nuage de polarisation magnétique (par analogie avec le cas du polaron ordinaire, on parle alors d'un polaron magnétique (réf.117,130)) ; il peut se piéger sur la charge positive constituée par Eu^{3+} et former un exciton (appelé aussi exciton magnétique (réf.122, 131) à cause des interactions d'échange entre l'électron et les spins des ions dont il faut tenir compte en plus des effets excitoniques habituels).

Si l'électron est très délocalisé dans le cristal, son amplitude en un point $\vec{R}_i$ est très faible et pour l'ion i, l'interaction d'échange avec l'électron ne sera qu'une faible perturbation par rapport à l'interaction d'échange avec ses voisins ; par conséquent, son comportement sera à peu près le même qu'en l'absence de l'électron. La partie magnétique de l'énergie de l'électron s'écrira :

$$E_m = -\sum_i 2J_{fd} \left| \varphi_i \right|^2 \langle \vec{s} . \hat{S}_i \rangle$$

$$\overline{E}_m \simeq - 2J_{fd}\, s\, \langle S \rangle$$

<S>est la valeur moyenne dépendant de la température du spin de l'ion le long de la direction définie par $\vec{s}$. La variation de cette énergie magnétique avec la température se traduit expérimentalement par le red shift et devrait donc être proportionnelle à la magnétisation du cristal ; or, on constate que ce n'est pas le cas puisque le red shift commence nettement avant la température de Curie et suit plutôt la fonction de corrélation des spins $\langle \vec{S}_i . \vec{S}_j \rangle$ que la courbe d'aimantation. L'hypothèse de l'électron très délocalisé n'est donc pas valable.

L'électron est dans une situation où il est piégé, soit par le nuage de polarisation magnétique qu'il crée autour de lui, soit par le "trou" Eu^{3+} ; l'équipe de G.Busch a développé le modèle du polaron magnétique (réf.117, 120, 132) et y trouve un ensemble d'explications cohérentes pour la plupart des propriétés physiques des chalcogénures d'europium ; néanmoins rien ne leur permet de décider définitivement en faveur du polaron magnétique plutôt que de l'exciton magnétique (réf.132); d'autre part Milani (réf.133) a des résultats expérimentaux en absorption qui semblent mieux concorder avec le modèle de l'exciton magnétique. Par ailleurs, il ne semble pas logique de négliger la forte attraction coulombienne de l'ion Eu^{3+}, ceci d'autant plus que dans le cristal existent non seulement les Eu^{3+} créés par l'excitation mais encore ceux placés là lors de la fabrication étant donné les difficultés de préparation des cristaux. L'exciton magnétique nous semble plus plausible que le polaron magnétique, d'autant plus que certains résultats expérimentaux ne s'expliquent que pour un électron relativement bien localisé, ce qui est le cas de l'exciton magnétique mais rentre plus difficilement dans le cadre du polaron magnétique (réf.134). Nous traitons donc la situation de l'électron piégé par un trou.

Considérons d'abord le problème de l'électron et du trou sans tenir compte des interactions magnétiques. Etant donné que la charge positive (trou) autour de laquelle "gravite" l'électron peut être considérée comme fixe avec une très bonne approximation, on est ramené au traitement habituel d'un électron autour d'une impureté. L'état d'énergie la plus basse est un état 1s avec pour fonction d'onde de l'électron :

$$\psi = \sum_j \frac{1}{A}\, e^{-\frac{R_i}{\alpha}}\, \phi_{5d}(\vec{r}-\vec{R}_j)\, e^{i\vec{K}_{100}\cdot\vec{R}_j}$$

Le facteur $e^{i\vec{k}_{100}\cdot\vec{R}_j}$ est là pour tenir compte du fait que la fonction d'onde de l'électron de conduction piégé autour d'une impureté se construit à partir de fonctions d'onde en bas de bande de conduction ; ici, les minimums de la BC sont en X (réf.32,33) et correspondent à des $\vec{k} = [100], [010]$, etc... En toute rigueur, il faudrait faire intervenir le couplage vallée-orbite, c'est-à-dire utiliser des combinaisons linéaires symétriques ou antisymétriques des fonctions d'onde correspondant aux différents vecteurs $[100]$; on peut remarquer d'ailleurs que seule nous intéressera la combinaison symétrique, les autres s'annulant sur le site central et ayant de ce fait leur énergie rejetée beaucoup plus haut par perte de l'attraction coulombienne et de l'échange au centre, valeurs importantes dans ce modèle relativement localisé. Néanmoins, étant donné que ψ n'interviendra que par son module au carré, on peut se dispenser d'en alourdir l'expression. La constante de normalisation est définie par :

$$\int_{\text{espace}} \frac{1}{A^2}\, e^{-\frac{R_j+R_i}{\alpha} - i\vec{k}.(\vec{R}_i-\vec{R}_j)} \left(\sum_j \phi_{5d}^*(\vec{r}-\vec{R}_j)\right)\left(\sum_i \phi_{5d}(\vec{r}-\vec{R}_i)\right) = 1$$

Le recouvrement entre fonctions 5d est faible et peut être pris comme nul en première approximation pour l'évaluation de la constante de normalisation ; les fonctions ϕ_{5d} sont normées. On a alors :

$$A^2 = \sum_j e^{-\frac{2R_j}{\alpha}}$$

La sommation se fait sur tous les sites du réseau mais n'a de sens que pour des distances pas trop grandes du site de l'Eu^{3+}. Dans le cadre de la théorie des impuretés peu profondes où la masse de l'électron est remplacée par sa masse effective en bas de la bande de conduction, sans tenir compte du fait qu'il y a plusieurs minima équivalents dans la BC :

$$\alpha = \frac{\hbar^2\, \varepsilon_{stat}}{m^*\, e^2} \qquad \varepsilon_{stat} = 11 \qquad m^* \simeq 0{,}4\ m_o \text{ (réf.32)}$$

$$\alpha \simeq 14{,}5\ A^\circ$$

Ce résultat n'est pas très cohérent avec l'hypothèse d'un centre peu profond puisque la maille est de 5,97 A°. Si on ne peut plus prendre la masse

effective et $\varepsilon_{statique}$ mais quelque chose plus proche de la masse réelle de l'électron et de ε_o, on trouve un rayon plus petit ; 2 fois la maille cristalline est un majorant de α. Puisqu'il ne s'agit pas d'un centre peu profond, l'énergie de liaison de l'exciton est assez grande.

Considérons maintenant les interactions magnétiques; l'hamiltonien correspondant pour le système est :

$$H = -\sum_{i>j} 2J_{ij}\,\vec{S}_i.\vec{S}_j - 2\sum_i J_{fd}(\vec{R}_i)\vec{s}.\vec{S}_i$$

Ce sont ces interactions magnétiques qui permettent d'expliquer le "red shift". Ce dernier est vu aussi bien en absorption qu'en émission mais la situation physique n'est pas vraiment la même dans les deux cas :

1 - En absorption, on part d'un état de base pour lequel seul existe le premier terme de l'hamiltonien, celui du cristal sans électron supplémentaire. L'état d'ordre des spins des ions est déterminé par la température d'une façon en rapport avec les propriétés magnétiques du cristal. La transition optique se fait vers un état où il y a un électron, un trou et une certaine configuration des spins ; la probabilité de transition sera la plus importante (et de loin) entre des états de même configuration des spins (pour ce qui est des spins de l'électron et de Eu^{3+}, ils sont obligatoirement parallèles pour que la transition soit permise). Par conséquent, en plus de l'énergie coulombienne, l'énergie de la transition en absorption comportera une partie magnétique :

$$E_m = -2\sum_i J_{fd}(\vec{R}_i)\vec{s}.\vec{S}_i$$

avec une configuration de l'ensemble des $\vec{S}_i$ déterminée par le régime sans électron de l'état de base. Si on suppose que la fonction enveloppe de l'exciton n'est pas modifiée par la température, la partie de cette énergie qui variera avec la température sera

$$\Delta E_m = -2\vec{s}.\left(\sum_{i\neq 0} J_{fd}(\vec{R}_i)\vec{S}_i\right)$$

Le site de la transition n'y participe pas puisque le spin de l'électron reste toujours parallèle à celui de l'ion sur lequel a lieu la transition, $\forall T$, pour

respecter les règles de sélection. Le red-shift total est égal à :

$$RS = -\frac{2sS}{A^2} J_{fd} \sum_{i\neq 0} e^{-\frac{2R_j}{\alpha}}$$

Avec un rayon d'orbite petit, seuls les premiers voisins (et quelques suivants) sont concernés ; leur orientation moyenne n'est plus proportionnelle à la simple aimantation mais comme ils sont tous en relation avec le même spin (celui de l'ion de la transition) dont la direction a été prise comme axe de référence pour ce problème, elle fait intervenir la fonction de corrélation des spins. Pour EuS, étant donné que le red shift total est de 180 meV et que $2sS\,J_{fd}$ vaut 341 meV, on trouve que $A^2 = 2,1$ et $\alpha = 0,5$ a.

2 - En émission, on garde les mêmes règles de sélection que celles en absorption, c'est-à-dire spin de l'électron et spin d'Eu^{3+} parallèles et même configuration des spins localisés dans l'état de départ et dans l'état d'arrivée, mais l'état de départ est maintenant régi par les deux termes de l'hamiltonien. Ceci a les conséquences suivantes : dans la région de l'orbitale où $|\Psi|^2$ n'est pas très petit, le terme d'échange avec l'électron devient prépondérant par rapport à l'échange entre ions voisins et le résultat en est l'alignement des spins $\vec{S}_i$ avec le spin de l'électron, cela au moins sur la gamme des températures étudiées ; on a un petit domaine ferromagnétique dans la région recouverte par la partie centrale de l'enveloppe ; par contre dès que $|\Psi|^2$ est suffisamment petit, c'est à nouveau l'échange entre voisins qui l'emporte dans le comportement des spins. Dans ce modèle, le red shift (qui est lié expérimentalement aux propriétés magnétiques intrinsèques du cristal) ne peut venir que de la partie externe de l'enveloppe de l'électron, là où la fonction d'onde a une amplitude trop faible pour régir le comportement des spins mais où elle existe cependant suffisamment pour que son énergie correspondante subisse l'influence de l'ordre du cristal.

On peut calculer l'ordre de grandeur du rayon α d'une enveloppe telle que les critères ci-dessus soient satisfaits. Le rayon critique R_o en-deçà duquel on peut considérer les spins des ions alignés par l'électron et au-delà non, est donné par :

$$2\,s\,S\,J_{fd}\,\frac{e^{-\frac{2R_o}{\alpha}}}{A^2} = 2S^2\,J_{ff}$$

Par ailleurs le red shift total est donné par :

$$R.S. = \sum_{R_i > R_o} \frac{e^{-\frac{2R_i}{\alpha}}}{A^2} \; 2sS\, J_{fd}$$

On a de plus :

$$A^2 = \sum_i e^{-\frac{2R_i}{\alpha}}$$

Les inconnues sont A^2, R_o et α et le système des 3 équations ci-dessus permet de les déterminer. En prenant les valeurs expérimentales connues pour EuS

$$\begin{cases} RS_{\text{émission}} = 170 \text{ meV} \\ 2s.S\, J_{fd} = 2 \times \frac{1}{2} \times \frac{7}{2} \times 97{,}5 \text{ meV} = 341 \text{ meV} \qquad \text{(réf.135)} \\ 2\, S^2\, J_{ff} = 2(\frac{7}{2})^2 \; (k \times 0{,}228°K) = 0{,}481 \text{ meV} \qquad \text{(réf.136)} \end{cases}$$

et en remplaçant la sommation sur les sites du réseau par une intégration dès que R>2a, on trouve :

$$\begin{cases} A^2 = 48 \\ \alpha = 1{,}56\ a \\ R_o = 2{,}1\ a \end{cases} \qquad \text{a maille cristalline}$$

On trouve un rayon d'orbite pour l'électron qui est inférieur à 2a, valeur cohérente avec ce qu'on a vu de l'attraction coulombienne ; l'orbitale est plus étendue en émission qu'en absorption, le réseau ayant eu entre les deux le temps de se relaxer (Frank-Condon) et de faire un écrantage partiel entre le trou (Eu^{3+}) et l'électron. Même dans ces conditions on trouve encore un red shift lié à la fonction de corrélation des spins et non à l'aimantation car tous les sites pour lesquels R_i est juste supérieur à R_o sont tous proches voisins d'un seul même grand spin constitué par la petite région ferromagnétique du centre de l'enveloppe.

Remarque : pour obtenir des ordres de grandeur, nous avons défini un rayon précis R_o qui marque la limite entre deux régions aux comportements magnétiques

différents ; en réalité le passage de l'une à l'autre se fait de façon continue et R_o ne représente que le rayon moyen de cette zone de transition.

III. Comparaison avec les résultats expérimentaux

L'ensemble des résultats expérimentaux s'intègre dans le cadre des explications théoriques développées précédemment et nous allons en préciser quelques points.

Le spectre d'excitation avec ses 2 maxima traduit la possibilité de créer un électron 5d par la transition $(4f)^7 \rightarrow (4f)^6\ 5d(T_{2g})$ ou $(4f)^7 \rightarrow (4f)^6\ 5d(Eg)$; comme en absorption, il suit lui aussi le "red shift". La différence d'énergie entre l'émission et le spectre d'excitation vient de la distorsion du réseau cristallin (Frank-Condon) et de la polarisation magnétique des spins des Eu^{2+} voisins.

L'origine du "red shift" a été discutée dans le paragraphe précédent et les ordres de grandeur de l'exciton en ont été déduits pour EuS. Pour EuSe, la situation est plus complexe car J_1 et J_2, les constantes d'échange respectivement entre premiers voisins et entre seconds voisins sont du même ordre de grandeur et tendent l'une à rendre les spins parallèles entre eux, l'autre antiparallèles. En utilisant le fait négligé jusqu'ici dans la région $R>R_o$ que l'action de l'électron renforce la tendance au ferromagnétisme, on voit que dans la partie externe de l'orbitale on aura en quelque sorte un J_1 effectif plus important que J_2 et que le résultat total sera un "red shift" un peu semblable au cas de EuS ferromagnétique alors que le premier état ordonné par lequel passe EuSe sans électron supplémentaire lorsqu'on abaisse la température est antiferromagnétique ; ceci est à rapprocher du fait qu'un faible champ magnétique extérieur suffit à faire passer EuSe de l'état antiferro- à l'état ferromagnétique. On a pour conséquence de tout cela un "red shift" moins important que dans EuS, mais cette fois plus grand en émission qu'en absorption où l'on n'a pas l'effet de l'électron sur l'orientation des spins. On peut aussi remarquer que le premier état antiferromagnétique dans lequel se met EuSe n'est pas l'état antiferro- bien connu du type MnO mais un état antiferromagnétique de pas double constitué de plans [111] à alignement interne ferromagnétique qui se succèdent en une séquence du type ↑↑↓↓↑↑ etc... (au lieu de ↑↑↓↓ pour MnO) ; dans ces conditions, quand on regarde l'environnement d'un ion europium dans cette phase magnétique, il a 9 premiers voisins

qui ont leur spin parallèle au sien et 3 antiparallèles et il a 3 seconds voisins parallèles et les 3 autres antiparallèles (dans le type MnO, il a autant de premiers voisins parallèles qu'antiparallèles et les seconds voisins tous antiparallèles) ; cet environnement se rapproche plutôt de ce qui se passe dans un état ferromagnétique. Si le rayon de l'exciton n'est pas trop grand, tout se passe un peu comme dans le cas ferromagnétique, ce qu'on observe expérimentalement, alors que s'il est assez grand, la moyenne de ce qu'il voit est autant de spins parallèles que de spins antiparallèles. Dans la phase intermédiaire ferrimagnétique (↑↑↓), certains Eu^{2+} ont le même environnement de premiers et deuxièmes voisins que ci-dessus, les autres l'ont de type antiferromagnétique.

Pour EuTe dans lequel J_2 négatif est prédominant par rapport à J_1 et T_N assez élevée (9,7°K), en dehors de la partie centrale de l'exciton c'est l'ordre antiferromagnétique qui l'emporte même si dans la phase paramagnétique on avait eu une tendance favorable à un certain parallèlisme des spins des ions par suite de la présence de l'électron ; cela se traduit expérimentalement par l'absence de "red shift" et même un léger "blue-shift" entre la phase paramagnétique et la phase antiferromagnétique (réf.120).

Busch et al ont expliqué la diminution du rendement radiatif en dessous de T conjointement avec un minimum très prononcé dans la photoconductivité à T_c (réf.137, 138), dans le cadre du modèle du polaron magnétique : à la température de transition, le désordre des spins est important et la moindre perturbation magnétique a de gros effets ; la mobilité du polaron passe par un minimum, ce qui explique d'une part le minimum observé en photoconductivité, d'autre part le meilleur rendement radiatif autour de T_c puisque l'électron s'éloigne peu du trou créé en même temps que lui et a peu de chance de se faire piéger par un centre non-radiatif. Ces mêmes faits expérimentaux s'expliquent aussi dans le cadre du modèle de l'exciton magnétique, surtout si on tient compte de ce que le minimum dans la photoconductivité à T_c provient aussi un peu d'une diminution du nombre des porteurs (réf.65, 143) ; en effet, à cause du caractère hybride 5d-6s de la bande de conduction, l'électron 5d juste créé peut soit se délocaliser dans la bande 6s, soit former l'exciton 5d à plus basse énergie que la BC à cause, entre autres choses, de ce qu'il polarise magnétiquement ses voisins par échange f-d ; dans ces conditions, la luminescence et la photoconductivité sont des processus concurrents ; au voi-

sinage de T_c, la faible mobilité dans la bande de conduction due au désordre des spins (réf.139, 140, 141) favorise une possible capture de l'électron de la BC par le trou Eu^{3+}, expliquant le meilleur rendement radiatif et la baisse du nombre de porteurs associés à la photoconductivité.

Les expériences en champ magnétique ont apporté différents résultats. Le fait que l'intensité de la luminescence décroisse plus pour EuSe que pous EuS vient de ce qu'on rend EuSe ferromagnétique* et qu'on retrouve les conditions du cas ferromagnétique discuté ci-dessus. Le shift vers les basses énergies correspond à une action du champ magnétique sur les niveaux de l'électron équivalent à un renforcement de β, le paramètre qui mesure le rapport des forces entre le couplage spin-orbite (β=0) et l'interaction d'échange (β infini). Le fait que pour EuS le rapport des intensités en polarisation circulaire droite et gauche soit à peu près constant après qu'on ait aligné les domaines et que les formes de raie pour σ^+ et σ^- soient identiques implique que, dans le schéma de la page 80, on a déjà séparé les états ①, ②, ③ et ④, c'est-à-dire que la force d'échange est plus importante que le couplage spin-orbite. Pour EuSe, la situation est moins nette mais il reste le fait que les formes de raie pour les polarisations σ^+ et σ^- sont identiques, ce qui ne pourrait pas être si les états n'étaient pas séparés aussi dans EuSe. Ces résultats concernant une assez grande force du terme en F_{sz} par rapport au couplage spin-orbite $\lambda \vec{\ell}\vec{s}$ s'intègrent très bien dans le modèle de l'exciton magnétique où le spin de l'électron est en interaction d'échange avec un ensemble de spins alignés parallèlement à lui-même, aussi bien dans EuS que dans EuSe.

---

* Pour H = 15 kG, le cristal est complètement ferromagnétique.
Pour H = 23 kG, les domaines sont tous orientés.
(...).

CONCLUSION

Tout au long de cette étude, nous avons rencontré différents aspects des phénomènes magnétiques et observé leur influence sur les transitions optiques.

L'observation d'une transition interdite correspondant au retournement d'un spin à l'intérieur de la couche 4f nous a conduit à reconsidérer l'interaction d'échange entre électrons de deux ions voisins d'une façon plus générale. La formulation d'Heisenberg s'est révélée une approximation insuffisante et nous avons mis en évidence la présence de termes non diagonaux dans l'échange, qui font regarder l'ensemble des électrons des deux ions comme un tout et non comme la juxtaposition de deux ensembles distincts ; c'est ce qui rend la transition possible dès qu'il y a au moins deux Eu^{2+} voisins. Dans le cristal ordonné, l'excitation de l'orientation du spin S = 7/2 d'un ion par rapport à ses voisins, trouvée dans l'état final de la transition, n'est plus une excitation élémentaire mais est remplacée par une onde de spin (délocalisation de l'excitation) ; on a alors une transition constituée par l'émission simultanée d'un photon et d'un magnon.

C'est un tout autre point de vue qui prédomine dans la recombinaison d'un exciton magnétique ; ici l'interaction d'échange est suffisamment bien décrite par les modèles habituels mais par contre interviennent les problèmes dus à l'interaction entre les spins des ions localisés et celui du porteur de charge mobile qu'est l'électron excité. Pour tenir compte de l'attraction coulombienne du "trou" Eu^{3+}, nous avons traité la question dans le cadre de l'exciton magnétique ; ayant déterminé expérimentalement la valeur du "red shift" en émission, c'est-à-dire l'influence de l'ordre ferromagnétique sur l'énergie de l'exciton, nous en avons déduit un ordre de grandeur de l'étendue spatiale de ce dernier ; cela concorde avec ce que l'on peut estimer de sa taille en ne tenant compte que de l'attraction coulombienne. Ce modèle permet aussi d'expliquer pourquoi on observe le "red shift" dans EuSe bien que celui-ci s'ordonne d'abord antiferromagnétiquement et pourquoi on observe les deux paliers d'énergie correspondant chacun à une des phases magnétiques de EuSe. Les expériences en champ magnétique à 2°K ont confirmé que, pour l'électron 5d, l'interaction d'échange avait une importance certaine par rapport au couplage spin-orbite et que le traitement des deux perturbations devait se faire simultanément.

Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans différentes directions, par exemple dans les antiferromagnétiques comme EuTe pour ce qui est des transitions interdites ; en effet un tel antiferromagnétique est formé de deux sous-réseaux ferromagnétiques, imbriqués l'un dans l'autre, de spins

opposés ; un arrangement pareil change certaines règles de sélection et l'application d'un champ magnétique permet souvent de différencier les deux sous-réseaux, ce qui serait visible sur le magnon. Par ailleurs, il serait bon de vérifier l'influence sur les divers résultats de la qualité des cristaux et de se placer dans les cas les plus nets possible afin que l'interprétation des résultats expérimentaux soit sans équivoque. Par contre, nous avons bénéficié de ce que ces corps sont assez simples et permettent une meilleure confrontation des théories et des expériences et l'étude faite à leur sujet pourrait être généralisable à des cas plus complexes.

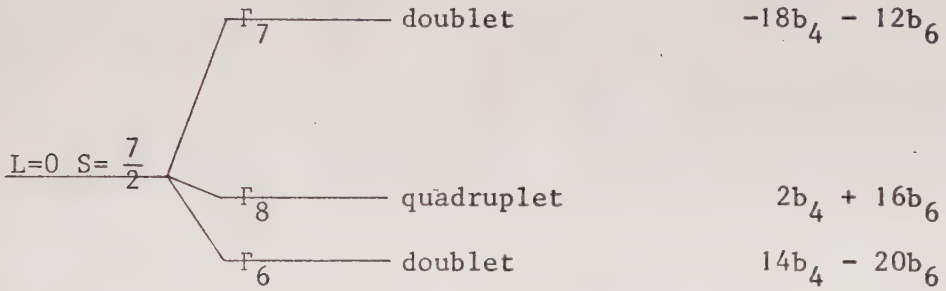
APPENDICE I

LE CHAMP CRISTALLIN

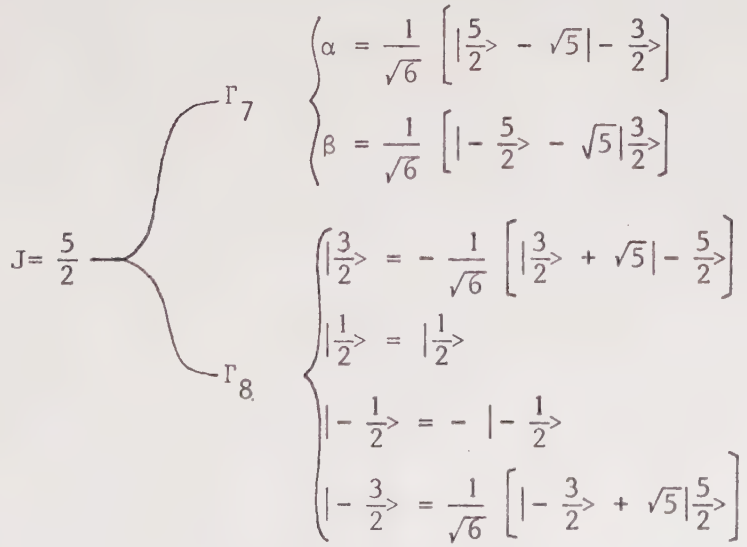
Le calcul de l'action du champ cristallin se fait dans le cadre général de la théorie des charges ponctuelles : chaque atome de l'environnement est remplacé par une charge ponctuelle égale à la charge totale de l'ion et située à son centre. L'hamiltonien le plus général pour des électrons f en un point de symétrie cubique est donné par un développement d'opérateurs O du type :

$$H = B_4 \, (O_4^0 + 5 \, O_4^4) + B_6 \, (O_6^0 - 21 \, O_6^4)$$

On utilise aussi les notations $b_4 = 60 \, B_4$ et $b_6 = 1260 \, B_6$
Par exemple, pour un niveau L = 0 :

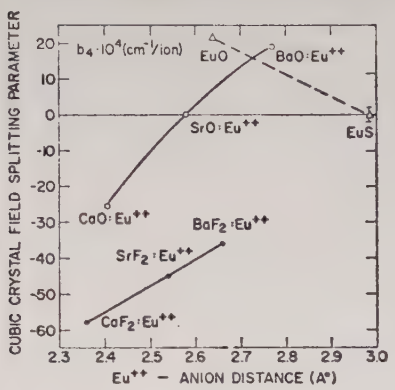


De façon plus générale, à un niveau J = 7/2 correspond dans le groupe double cubique O^+ un niveau de symétrie $\Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$ et à un niveau J = 5/2 la symétrie $\Gamma_7 + \Gamma_8$



D'après Abragam et Bleaney, "EPR of transition ions"

Les valeurs de b_4 et b_6 dépendent fortement des distances entre ions mais aussi des effets de covalence. Pour EuO, $b_4 = 0{,}27\ 10^{-3}$ meV et pour EuS, $b_4 \simeq 0$.



D'après Miyata and Argyle (réf.144)

	EuO	EuS	EuSe
b_4	2,3	0,29	0,25
b_6	0,2	0,04	~ 0

$\times 10^{-3}$ cm^{-1} d'après Kasuya et Tachiki (réf.110)

Pour Gd^{3+} dans CaF_2 (réf.111) (champ cubique) le splitting du niveau $^8S_{7/2}$ est de 0,019 meV, celui du niveau $^6P_{7/2}$ est de 7 meV et celui du niveau $^6P_{5/2}$ de 2 meV. Pour EuX seuls sont connus les paramètres cristallins dans l'état de base et les valeurs ci-dessus indiquent que le splitting de $^8S_{7/2}$ est très faible.

Question symétrie cubique, la transition entre ^6P_J (J=7/2, 5/2, 3/2) et $^8S_{7/2}$ ne viole pas les règles de sélection ; en effet pour une transition dipolaire électrique, l'opérateur a la symétrie Γ_4^- et pour une transition dipolaire magnétique Γ_4^+ ; or :

$$\Gamma_4 \times \Gamma_6 = \Gamma_6 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_7 = \Gamma_7 + \Gamma_8$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_8 = \Gamma_6 + \Gamma_7 + \Gamma_8$$

Donc la restriction de la symétrie sphérique à une symétrie cubique ne réduit pas les possibilités de transition.

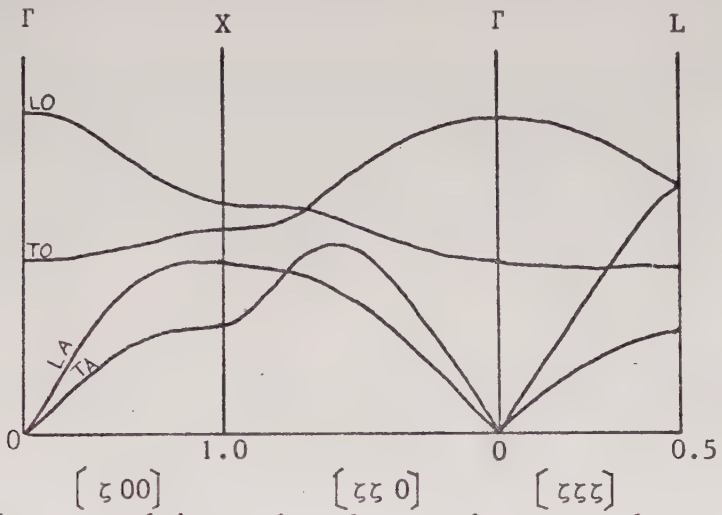
Correspondance de notations

A_1	A_2	E	T_1	T_2
Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5

APPENDICE II

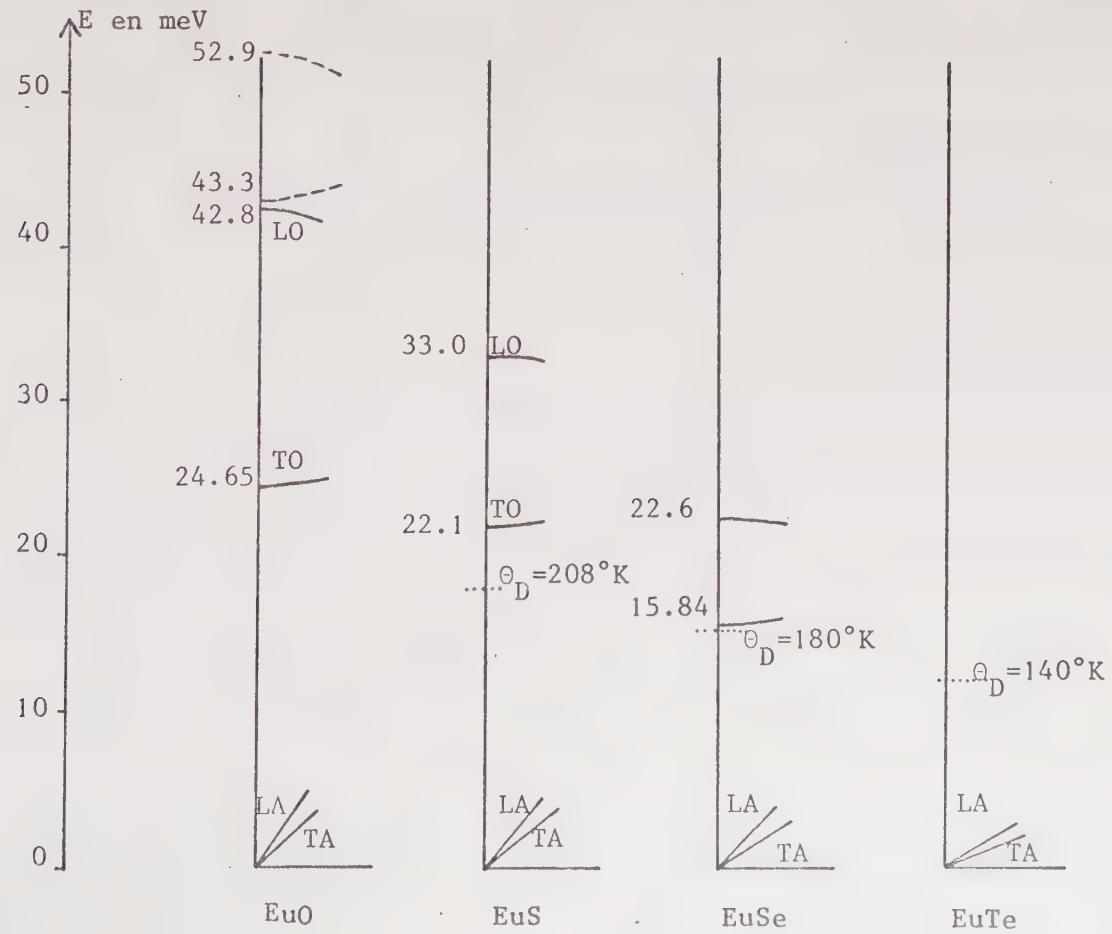
LES PHONONS DANS EuO, EuS...

EuO a la structure NaCl et est un cristal de caractère ionique. Son spectre de phonon n'a pas été entièrement étudié mais son allure générale se rapproche de celle de CaO :



D'après J.Phys.C Sol.State Phys. 1971, 4, p.2009, D.H.Saunderson et G.E.Peckham

Les valeurs numériques des phonons de centre de zone sont connues (réf.40), ainsi que la température de Debye (voir réf.6), plus caractéristique du bord de zone :



APPENDICE III

RAPPEL SUR LES MECANISMES D'ECHANGE DANS LES CHALCOGENURES D'EUROPIUM

Ziman, Principles of the theory of solids, Cambridge University Press
A.A.Berdyskev and B.M.Letfulov, Sov.Phys.-Sol.State 11, 2234 (1970)
T.Kasuya, I.B.M. J.Res.Dev. 14, 214 (1970)

Les spins des électrons d'un même atome ou d'atomes adjascents peuvent se coupler par effet d'échange. Par exemple si Φ_a et Φ_b sont deux fonctions dans lesquelles nous "mettons deux électrons", nous pourrons construire deux états différents selon que les spins des électrons sont parallèles ou anti-parallèles.

$$\Phi_{sym}(\vec{r}_1,\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi_a(\vec{r}_1)\,\Phi_b(\vec{r}_2) + \Phi_a(\vec{r}_2)\,\Phi_b(\vec{r}_1)\right] \quad \text{spins antiparallèles}$$

$$\Phi_{antisym}(\vec{r}_1\vec{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\Phi_a(\vec{r}_1)\,\Phi_b(\vec{r}_2) - \Phi_a(\vec{r}_2)\,\Phi_b(\vec{r}_1)\right] \text{ spins parallèles}$$

Si on calcule la moyenne de l'énergie de Coulomb $e^2/|r_{12}|$ pour chacun de ces deux états, on voit qu'ils diffèrent d'une quantité :

$$2\iint \Phi_a^*(\vec{r}_1)\,\Phi_b^*(\vec{r}_2)\,\frac{e^2}{|r_{12}|}\,\Phi_a(\vec{r}_2)\Phi_b(\vec{r}_1)\,d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

qui est appelée intégrale d'échange. Il est facile de réécrire cette différence pour qu'elle représente la différence entre les valeurs de

$$2J\,\vec{S}_1.\vec{S}_2$$

pour $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ parallèles et antiparallèles respectivement.
On a des interactions d'échange à l'intérieur même de l'ion europium (I_{sf} = 209 cm^{-1}, I_{pf} = 114 cm^{-1}, I_{df} = 787 cm^{-1} pour Eu^+, réf.135) et des interactions d'échange entre ions voisins (Φ_a et Φ_b sont alors des fonctions d'onde de deux ions différents mais peuvent être 4f, 5d, 6s, etc...).

Le recouvrement des fonctions d'onde 4f entre premiers voisins étant de l'ordre de 10^{-5} (réf.112), l'échange direct n'est pas à considérer. Kasuya

a donné les ordres de grandeur de l'effet de plusieurs mécanismes envisageables pour expliquer J_1, la constante d'échange entre premiers voisins. Nous allons rappeler brièvement les deux plus importants. Ils font tous deux appel à l'échange indirect avec rôle important des fonctions d'onde des cations et rôle négligeable de celles de l'anion.

Eu^{2+} { couche avec électrons : 4f
couches complètes : 5s ou 5p
couches ayant des places disponibles : 5d 6s ou 4f

1) Mécanisme de transfert impair

Par la perturbation usuelle, l'interaction de Coulomb, qui est paire, on ne peut mélanger les états 4f et les états 5d ou 6s car ceux-ci sont de parités différentes. C'est dommage car l'énergie qui sépare ces états est faible. On peut néanmoins utiliser la perturbation de vibration due aux phonons optiques ou à l'agitation résiduelle à T = 0.

4 f $\xrightarrow{\text{vibration}}$ exciton magnétique $\xrightarrow{\text{retour}}$ état initial
échange { sf ou df
orbitale 4f d'un premier voisin

Par ce processus du 3ème ordre, l'information de spin est échangée entre deux voisins. Quand Kasuya essaye d'évaluer J_1 dû à ce mécanisme, il trouve :

$J_1 = 3.5\ 10^{-6}$ eV pour EuO << $4.7\ 10^{-5}$ eV expérimental

Cela vient d'une part de ce que le recouvrement entre 4f et 5d sur le même ion est petit, d'autre part de ce que les fluctuations dues aux vibrations du réseau ne sont pas grandes :

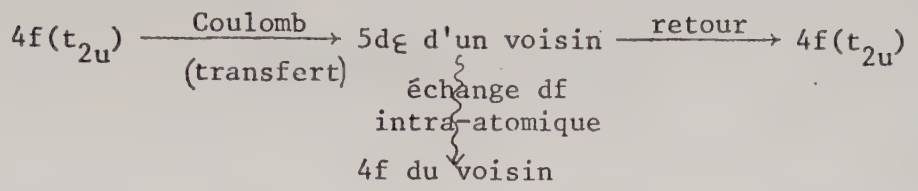
$\frac{1}{3} <(\delta R)^2>_o = 5.2\ 10^{-19}\ cm^2$ dans EuO
$= 2.5\ 10^{-19}\ cm^2$ dans EuSe

2) Mécanismes de transfert pair

Pour raison de simplicité, on ne considère que les orbitales 5d.

Dans un environnement cubique, les fonctions d'onde 4f se répartissent en 3 groupes ; celui qui a le plus grand recouvrement avec les Eu premiers voisins est t_{2u}. De même sur le voisin, c'est la partie orbitale d_ε de la fonction d'onde 5d qui donne le meilleur recouvrement avec $4f(t_{2u})$.

La perturbation du troisième ordre :



donne pour expression de l'intégrale d'échange :

$$J_1 = \frac{2I_{df}}{S_f} \frac{|t(t_{2u},d_\varepsilon)|^2}{U_t^2}$$

U_t est l'énergie nécessaire au transfert et est estimée à 4 eV ; $t\ (t_{2u},d_\varepsilon)$ est de l'ordre de 0,1 eV ce qui donne

$$J_1 \sim 3{,}5\ 10^{-5}\ \text{eV}\quad \text{proche de } 4.6\ 10^{-5}\ \text{eV expérimental}$$

Ce mécanisme est consistant avec le fait que J_1 décroît rapidement avec la constante du réseau (l'intégrale de transfert dépend du recouvrement des orbitales $4f(t_{2u})$ et $5d_\varepsilon$) et moins de la nature de l'anion. Les effets de polarisation de 5s et 5p n'apparaissent pas explicitement mais sont inclus dans les énergies de transfert effectives des états 4f.

APPENDICE IV

ASPECT DES ORBITALES f

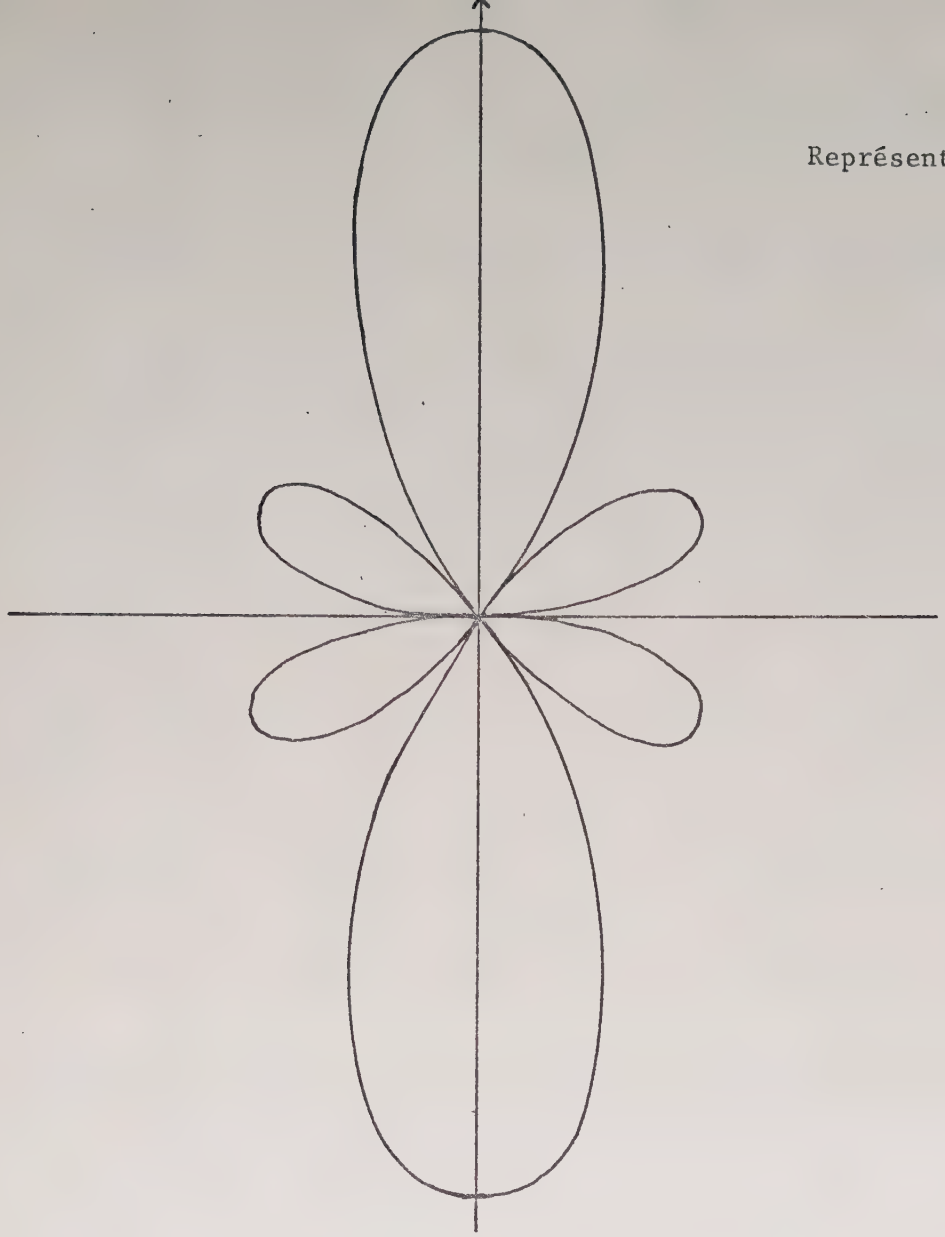
En coordonnées sphériques, une fonction d'onde peut s'écrire comme le produit de trois fonctions, chacune ne dépendant que d'une coordonnée

$$\psi_{n\ell m}(r\theta\phi) = R_{n\ell}(r)\,\Theta_{\ell m}(\theta)\,\varphi_m(\phi)$$
$$= R_{n\ell}(r)\; Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

- n nombre quantique principal
- ℓ nombre quantique azimutal
- m nombre quantique magnétique

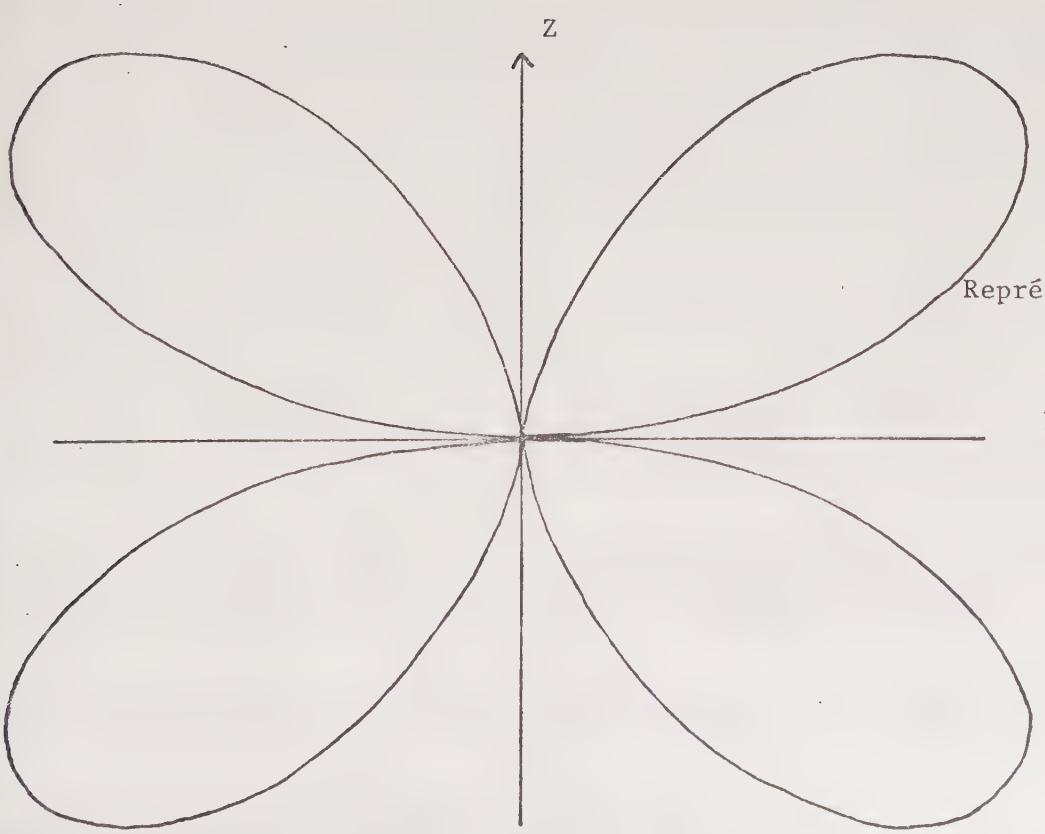
Les sept orbitales 4f ($n = 4 \quad \ell = 3 \quad m = -3, -2 \ldots 3$) sont dégénérées en l'absence de champ extérieur. Dans un environnement cubique, le niveau se séparera en deux groupes de dégénérescence 3 et un non dégénéré. Dans cette perspective, l'ensemble des orbitales 4f peut être présenté sous la forme :

Notation de Bethe	forme polynomiale	$Y_{\ell m}(\theta,\phi)$
$\delta(t_{2u})$	$x(5x^2 - 3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\sin\theta\cos\phi(5\sin^2\theta\cos^2\phi-3)$
	$y(5y^2 - 3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\sin\theta\sin\phi(5\sin^2\theta\sin^2\phi-3)$
	$z(5z^2 - 3r^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{7}{\pi}}\cos\theta(5\cos^2\theta - 3)$
$\beta(a_{2u})$	xyz	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi$
$\varepsilon(t_{2u})$	$x(z^2 - y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin\theta\cos\phi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\sin^2$
	$y(z^2 - x^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin\theta\sin\phi(\cos^2\theta-\sin^2\theta\cos^2$
	$z(x^2 - y^2)$	$\frac{1}{4}\sqrt{\frac{105}{\pi}}\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi$



Représentation de δ_z $\begin{cases} z(5z^2-3r^2) \\ \cos\theta(5\cos^2\theta-3) \end{cases}$

La figure ci-contre représente une coupe par un plan quelconque passant par Oz; à 3 dimensions, la figure est de révolution autour de Oz



Représentation de ε_z $\begin{cases} z(x^2-y^2) \\ \sin^2\theta\cos\theta \\ \quad x\cos 2\phi \end{cases}$

La figure ci-contre représente la coupe par un plan $\phi=0$; à 3 dimensions, elle comprend 4 doubles lobes, chacun autour d'un axe à 45° près Ozx ou Ozy .

APPENDICE V

Soient deux ions A et B avec chacun deux électrons ; entre leurs électrons s'exerce la répulsion coulombienne W. On veut calculer l'élément de matrice de W entre deux états différents de l'ensemble de ces deux ions, particulièrement avec changement de spin de l'un des ions entre ces états. Par analogie avec le cas physique qui nous intéresse, nous avons ainsi choisi pour état 1 et état 2 :

	ion A	ion B
Etat 1	$S_A=0$ $\quad M_A=0$	$S_B=1$ $\quad M_B=1$
	orbitales a et a' $\begin{cases}\text{soit identiques}\\ \text{soit orthogonales}\end{cases}$	orbitales b et b' orthogonales
	$\psi_1^A = \frac{1}{2}(1 + P_{12}^o)aa'\lvert\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow\rangle$	$\psi_1^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{34}^o)bb'\lvert\uparrow\uparrow\rangle$
Etat 2	$S_A = 1$ $\quad M_A = 1$ ou 0	$S_B = 1$ $\quad M_B = 0$ ou 1
	orbitales α et a' orthogonales	orbitales b et b' orthogonales
	$\psi_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{12}^o)\ \alpha a' \begin{cases}\lvert\uparrow\uparrow\rangle\\ \frac{1}{\sqrt{2}}\lvert\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow\rangle\end{cases}$	$\psi_2^B = \frac{1}{\sqrt{2}}(1 - P_{34}^o) \begin{cases}\frac{1}{\sqrt{2}}\lvert\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow\rangle\\ \lvert\uparrow\uparrow\rangle\end{cases}$

$$\psi_1^{\text{totale}} = \frac{1}{C_1}\mathcal{A}_{ij}(1 + P_{12}^o)(1 - P_{34}^o)aa'bb'\left[(\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow\right]$$

$$\psi_2^{\text{totale}} = \frac{1}{C_2}\mathcal{A}_{ij}(1 - P_{12}^o)(1 - P_{34}^o)\alpha a'bb'\left[\uparrow\uparrow(\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow\right]$$

$$\text{avec } \mathcal{A}_{ij} = 1 - P_{13} - P_{24} - P_{14} - P_{23} + P_{13}P_{22}$$

On veut calculer :

$$F_{12} = \langle\psi_1^{tot}\lvert W\rvert\psi_2^{tot}\rangle = \langle\varphi_1^{tot}\lvert\widetilde{W}\rvert\varphi_2^{tot}\rangle$$

où φ_1^{tot} et φ_2^{tot} sont égales à ψ_1^{tot} et ψ_2^{tot} avant l'antisymétrisation totale (i.e. sans $\mathcal{A}_{ij}$) et :

$$\tilde{W} = (\mathcal{A}_{ij})^2 \, W$$

$$\tilde{W} = 6(1 - P_{31} - P_{24} - P_{41} - P_{32} + P_{13}P_{24})\left(\frac{e^2}{r_{13}} + \frac{e^2}{r_{24}} + \ldots\right)$$

En effectuant le développement, on trouve :

$$F_{12} = \frac{6}{C_1C_2} \langle(\uparrow\downarrow-\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow aa'bb'| (1 + P^o_{12})(1 - P^o_{34}) \; W(1 - \sum_{ij} P_{ij})(1 - P^o_{12})(1 - P^o_{34})$$

$$|\alpha a'bb'\left[\uparrow\uparrow(\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow) - (\uparrow\downarrow+\downarrow\uparrow)\uparrow\uparrow\right]\rangle$$

$$F_{12} = \frac{6}{C_1C_2} \langle aa'bb'| (1+P^o_{12})(1-P^o_{34}) \; W(-\varepsilon_{13}P^o_{13} - \varepsilon_{24}P^o_{24}\ldots.)(1-P^o_{12})(1-P^o_{34})|\alpha a'bb'\rangle$$

ε_{13} est le résultat de l'élément de matrice des parties de spin uniquement lorsqu'on a effectué la permutation P^{Spin}_{13} sur le ket. Dans le cas particulier d'arrangement de spins considéré :

$$F_{12} = \frac{12}{C_1C_2} \langle aa'bb'| (1+P^o_{12})(1-P^o_{34}) \; W(P^o_{13}-P^o_{24}+P^o_{14}-P^o_{23})(1-P^o_{12})(1-P^o_{34})|\alpha a'bb'\rangle$$

$$F_{12} = \frac{48}{C_1C_2} \langle aa'bb'|W(P^o_{13}-P^o_{24}+P^o_{14}-P^o_{23})|(\alpha a' - a'\alpha)(bb' - b'b)\rangle$$

En adoptant les conventions suivantes :

$$\langle lm||p\ q\rangle = \iint l^*(i)m^*(j) \frac{e^2}{r_{ij}} p(i)\ q(j)\ d\tau_i\ d\tau_j$$

$$\langle l|m\rangle = \int l^*(i)\ m(i)\ d\tau_i$$

$r_1 = \langle a|b\rangle$ $\quad$ $r_5 = \langle\alpha|b\rangle$

$r_2 = \langle a|b'\rangle$ $\quad$ $r_6 = \langle\alpha|b'\rangle$

$r_3 = \langle a'|b\rangle$

$r_4 = \langle a'|b'\rangle$

$$\delta_{a\alpha} = \langle a|\alpha\rangle = \begin{cases} 1 & \text{si } a = \alpha \\ 0 & \text{si } a \neq \alpha \end{cases}$$

$$\delta_{aa'} = \langle a|a'\rangle$$

$$F_{12} = \frac{48}{C_1C_2} \{\langle ab||b\alpha\rangle + \langle ab'||b'\alpha\rangle - \delta_{a\alpha}\left[\langle a'b||ba'\rangle + \langle a'b'||b'a'\rangle\right]$$

$$+ \delta_{aa'}\left[\langle\alpha b||ba'\rangle + \langle\alpha b'||b'a'\rangle\right]$$

$$+ \langle bb'-b'b||\left[|ab'\rangle r_5 + |\alpha b'\rangle r_1 - |ab\rangle r_6 - |\alpha b|r_2\right.$$

$$+ \delta_{\alpha a}|a'b - ba'>r_4 - \delta_{\alpha a}|a'b' - b'a>r_3$$

$$-\delta_{aa'}|a'b>r_6 + \delta_{aa'}|a'b'>r_5 - \delta_{aa'}|\alpha b>r_4 + \delta_{aa'}|\alpha b'>r$$

$$+ <aa' + a'a|| \left[-|\alpha b>r_3 - |\alpha b'>r_4 + |a'b>r_5 + |a'b'>r_6 \right]$$

$$- <\alpha a' - a'\alpha|| \left[+|ab>r_3 + |ab'>r_4 + |a'b>r_1 + |a'b'>r_2 \right]$$

$$+<a'b'||a'b'>r_1 r_5 - <\alpha b||ab>r_4^2$$

$$+<a'b||a'b> r_2 r_6 - <\alpha b'||ab'>r_3^2$$

$$- <a'b'||a'b> (r_1 r_6 - r_2 r_5)$$

$$+ (r_3<a'b'| - r_4<a'b|)||(|ab'>r_5 - |\alpha b'>r_1)$$

$$+ (r_4<a'b| - r_3<a'b'|)||(|ab>r_6 - |\alpha b>r_2)$$

$$+ r_3 r_4 (<\alpha b||ab'> + <ab||\alpha b'>) \}$$

Les termes d'ordre zéro par rapport aux intégrales de recouvrement r ont la forme habituelle des termes d'échange à ceci près que certains termes font passer de a à α ou de a' à α ; les termes d'ordre 1 contiennent des termes d'échange à plusieurs orbitales et des termes "semi-coulombiens", c'est-à-dire des intégrales à l'intérieur desquelles on trouve $\ell^*(i)\ \ell(i)$; les termes d'ordre 2 comportent même des termes de type coulombien comme $<a'b'||a'b'>$ qui représente la répulsion entre le nuage électrique de densité $|a'|^2$ et celui de densité $|b'|^2$. Selon les valeurs comparées des expressions ci-dessous :

$$<\ell\ m||p\ q>$$

$$\text{et}\quad <\ell|p><m|q>$$

les premiers termes sans intégrales de recouvrement seront prépondérants ou bien il faudra tenir compte de tous les termes. Cela dépend fortement des intégrales considérées et de la distance des deux ions.

REFERENCES

1 - B.G. Wybourne, Phys.Rev. 148, 317 (1966)

2 - J. Overmeyer, R.J. Gambino, Phys.Let. 9, 108 (1964)

3 - Article de revue : S. Methfessel, D.C. Mattis, Handbuch der Physik; ed. S. Flügge (Springer-Verlag, Berlin, 1968) 18, 389.

4 - B.T. Matthias, R.M. Bozarth, J.H. Van Vleck, Phys. Rev. Let. 7, 160 (1961)

5 - G. Petrich, T.Kasuya, Sol.St.Comm. 8, 1625 (1970)

6 - H.W. White, D.C. McCollum, J.Appl.Phys. 43, 1225 (1972)

7 - N. Menyuk, K. Dwight, T.B. Reed, Sol.St.Res. Lincoln Lab. 3, 45 (1970)

8 - L. Passel, O.W. Dietrich, J.Als-Nielsen, Conf.Magn.and Magn.Mat. 1971 (Chicago), p. 1251

9 - G. Busch, P. Junod, R.G. Morris, J. Muheim, W. Stutius, Phys.Let. 11, 9 (1964)

10 - B.C. Passenheim, D.C. McCollum, Bull.Amer.Phys.Soc. 13, 1645 (1968)

11 - H.W. White, D.C. McCollum, J. Callaway, Phys.Let. 25A, 388 (1967)

12 - B.C. Passenheim, D.C. McCollum, J. Callaway, Phys.Let. 23, 634 (1966)

13 - D.C. McCollum, R.L. Wild, J. Callaway, Phys.Rev. 136 A, 426 (1964)

14 - I.A. Smirnov, Phys.Stat.Sol.(a) 14, 363 (1972)

15 - S.H. Charap, E.L. Boyd, Phys.Rev. 133, A 811 (1964)

16 - L. Passel, O.W. Dietrich, J. Als-Nielsen,

17 - G. Güntherodt, Phys.Kond.Mat. 18, 37 (1974)

18 - P. Wachter, Phys.Kond. Mat. 8, 80 (1968)

19 - G.D. Holah, J.S. Webb, R.B. Dennis, C.R. Pidgeon, Sol.Stat.Com.13,209 (1973)

20 - G. Güntherodt, P. Wachter, D.M. Imboden, Phys.Kond.Mat 12, 292 (1971)

21 - J.F. Dillon Jr, C.E. Olsen, Phys.Rev. 135, A 434 (1964)

22 - J.J. Martin, G.S. Dixon, Phys.Stat.Sol.(b) 54, 707 (1972)

23 - J. Callaway, D.C. McCollum, Phys.Rev. 130, 1741 (1963)

24 - G. Busch, P. Junod, P. Schwob, O. Vogt, Phys.Let. 9, 7 (1964)

25 - F. Masset, Phys.Rev. B 3, 2364 (1971)

26 - F. Masset, J. Callaway, Phys.Rev. B 2, 3657 (1970)

27 - N.F. Oliveira Jr, S. Foner, Y. Shapira, Phys.Rev. B 5, 2634 (1972)

28 - J. Feinleib, C.R. Pidgeon, Phys.Rev.Let. 23, 139 (1969)

29 - J. Yamashita, J. Kondo, Phys.Rev. 109, 730 (1958)

30 - F. Keffer, T. Oguchi, Phys.Rev. 115, 1428 (1959)

31 - P.W. Anderson, Phys.Rev. 115, 2 (1959)

32 - S.J. Cho, Phys.Rev.B 1, 4589 (1970)

33 - K. Lendi, Phys.Kond.Mat. 17, 215 (1974)

34 - S. Tewari, Sol.Stat.Com. 15, 387 (1974)

35 - S. Methfessel, "New developments in semi-conductors", P.R.Wallace, R.Harris, M.J.Zuckermann ed., Leyden Neth. ; Noordhoff Intern.Pub. 1973.

36 - G. Busch, P. Junod, P. Wachter, Phys.Let. 12, 11 (1964)

37 - G. Busch, J.Appl.Phys. 38, 1386 (1967)

38 - B.Briat, M. Billardon, R. Suryanarayanan, C. Paparoditis, Phys.Stat.Sol. 35, 983 (1969)

39 - J. Feinleib, W.J. Scouler, J.O. Dimmock, J. Hanus, T.B. Reed, C.R. Pidgeon, Phys.Rev.Let. 22, 1385 (1969)

40 - J.D. Axe, J.Phys.Chem.Sol. 30, 1403 (1969)

41 - J.O. Dimmock, J. Hanus, J. Feinleib, J. Appl.Phys. 41, 1088 (1970)

42 - C.R. Pidgeon, J. Feinleib, T.B. Reed, Sol.Stat.Com. 8, 1711 (1970)

43 - G. Güntherodt, P. Wachter, Sol.Stat.Com. 12, 897 (1973)

44 - C.R. Pidgeon, R.B. Dennis, J.S. Webb, Surface Science 37, 340 (1973)

45 - G. Güntherodt, P. Wachter, Surface Science 37, 288 (1973)

46 - D.E. Eastman, F. Holtzberg, S. Methfessel, Phys.Rev.Let.23, 226 (1969)

47 - G. Busch, P. Cotti, P. Munz, Sol.Stat.Com. 7, 795 (1969)

48 - D.E. Eastman, M. Kuznietz, Phys.Rev.Let. 26, 846 (1971)

49 - K. Sattler, H.C. Siegmann, Phys.Rev.Let. 29, 1565 (1972)

50 - J.S. Helman, H.C. Siegmann, Sol.Stat.Com. 13, 891 (1973)

51 - J.C. Suits, B.E. Argyle, M.J. Freiser, J.Appl.Phys. 37, 1391 (1966)

52 - G. Busch, P. Wachter, Phys.Kond.Mat. 5, 232 (1966)

53 - F. Rys, J.S. Helman, W. Baltensperger, Phys.Kond.Mat. 6, 105 (1969)

54 - M.J. Freiser, F. Holtzberg, S. Methfessel, G.D. Pettit, M.W. Shafer, J.C. Suits, H.P.A. 41, 832 (1968)

55 - T. Kambara, Y. Tanabe, J.Phys.Soc.Japan 28, 628 (1970)

56 - C. Llinares, E. Monteil, G. Bordure, C. Paparoditis, Sol.St. Com. 13,205 (197

57 - T.B. Reed, R.E. Fahey , J.Crystal Growth 8, 337 (1971)

58 - R.K. Ray, J.C. Tsang, M.S. Dresselhaus, R.L. Aggarwal, T.B. Reed, Phys.Let. 37 A, 129 (1971)

59 - M.W. Shafer, J.B. Torrance, T. Penney, Conf.Magn.and Magn.Mat., Chicago (1971) p.840

60 - M.W. Shafer, J.B. Torrance, T. Penney, J.Phys.Chem.Sol. 33, 2251 (1972)

61 - Y. Shapira, S. Foner, T.B. Reed, Phys.Rev. B 8, 2299 (1973)

62 - M.R. Oliver, J.O.Dimmock, A.L. Mc Whorter, T.B. Reed, Phys.Rev.B 5, 1078 (1972)

63 - G. Petrich, S. von Molnar, T. Penney, Phys.Rev.Let. 26, 885 (1971)

64 - T. Penney, M.W. Shafer, J.B. Torrance, Phys.Rev. B 5, 3669 (1972)

65 - C. Paparoditis, R. Suryanarayanan, C. Llinares, E. Monteil, G. Bordure, Sol.St.Com. 9, 1871 (1971)

66 - Y. Capiomont, Nguyen Van Dang, O. Mossenet, B.K. Chakraverty, Sol.St.Com. 10, 679 (1972)

67 - P. Leroux-Hugon, Phys.Rev.Let. 29, 939 (1972)

68 - J.B. Torrance, M. W. Shafer, T.R. McGuire, Phys.Rev.Let. 29, 1168 (1972)

69 - R. Tsu, L. Esaki, Phys.Rev.Let. 24, 455 (1970)

70 - R. Tsu, L.Esaki, Proc. 10th Int.Conf.Semicond., Cambridge, 1970, p.282

71 - H.H. Caspero, S.A. Miller, H.E. Rast, J.L. Fry, Phys.Rev. 180, 329 (1969)

72 - M. Blume, A.J. Freeman, R.E. Watson, Phys.Rev. 134 A, 320 (1964)

73 - S.N. Bodrug, E.G. Valyashkov, V.N. Mednikova, D.T. Sviridov, R.K. Svirida, Opt.Spektrosk. 34, 312 (1973)

74 - Y. Mizuno, S. Koide, Phys.Cond.Mat. 2, 166 (1964)

75 - K.I. Gondairo, Y. Tanabe, J.Phys.Soc.Japan 21, 1527 (1966)

76 - D.D.Sell, R.L. Greene, R.M. White, Phys.Rev. 158, 489 (1967)

77 - D.D. Sell, J.Appl.Phys. 39, 1030 (1968)

78 - R. Loudon, Adv. in Phys. 17, 243 (1967)

79 - R.L. Greene, D.D. Sell, R.S. Feigelson, G.F. Imbusch, H.J. Guggenheim, Phys.Rev. 171, 600 (1968)

80 - R.J. Elliott, M.F. Thorpe, G.F. Imbusch, R. Loudon, J.B. Parkinson, Phys.Rev.Let. 21, 147 (1968)

81 - K. Motizuki,I. Harada, Sol.St.Com. 8, 951 (1970)

82 - A. Ishikawa, T. Moriya, J.Phys.Soc.Japan 30, 117 (1971)

83 - I. Harada, K. Motizuki, Sol.St.Com. 11, 171 (1972)

84 - T. Fujiwara, W. Gebhardt, K. Petanides, Y. Tanabe, J.Phys.Soc.Japan, 33, 39 (1972)

85 - K. Shinagawa, Y. Tanabe, J.Phys.Soc.Japan 30, 1280 (1971)

86 - N. Fuchikami, H. Ono, J.Phys.Soc.Japan 34, 360 (1973)

87 - R.L. Fork, D.W. Taylor, K.R. German, A. Kiel, E. Buehler, Phys.Rev.Let. 32, 781 (1974)

88 - B.A. Calhoun, J. Overmeyer, J.Appl.Phys. 35, 989 (1964)

89 - J. Ferguson, H.U. Güdel, E.R. Krausz, H.J. Guggenheim, Mol.Phys.28, 893 (1974

90 - P.G. Russell, D.S. Mc Clure, J.W. Stout, Phys.Rev.Let. 16, 176 (1966)

91 - L.A. Kappers, S.I. Yun, W.A. Sibley, Phys.Rev.Let. 29, 943 (1972)

92 - R.A. Hewes, M.V. Hoffman, J.Lum. 3, 261 (1971)

93 - G. Blasse, Phys.St.Sol.(b) 55, K 131 (1973)

94 - F.M. Ryan, W. Lehmann, D.W. Feldman, J. Murphy, J.Electrochem.Soc. 121, 1475 (1974)

95 - J.L. Sommerdijk, J.M.P.J. Verstegen, A. Bril, J.Lum. 8, 502 (1974)

96 - B. Tanguy, P. Merle, M. Pezat, C. Fouassier, Mat.Res.Bull. 9, 831 (1974)

97 - N.S. Altshuler, L.O. Livanova, A. L. Stolov, Opt.Spectrosk. 36, 72 (1974)

98 - J. Ferguson, H.U. Güdel, E.R. Krausz, H.J. Guggenheim, Mol.Phys. 28, 879 (1974)

99 - J.M.P.J. Verstegen, J.L. Sommerdijk, A. Bril, J.Lum. 9, 420 (1974)

100 - D.L. Dexter, Phys.Rev. 126, 1962 (1962)

101 - J. Ferguson, H.J. Guggenheim, Y. Tanabe, J.Phys.Soc.Japan 21, 692 (1966)

102 - C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Mécanique quantique, Hermann, Paris 1973

103 - B.G. Wybourne, Spectroscopic properties of rare earths, Interscience Publishers (John Wiley & sons), New-York 1965

104 - J.W. Halley, I. Silvera, Phys.Rev.Let. 15, 654 (1965)

105 - Y. Tanabe, T. Moriya, S. Sugano, Phys.Rev.Let. 15, 1023 (1965)

106 - R.J. Jelitto, J.Phys.Chem.Soc. 30, 609 (1969)

107 - T. Kasuya, I.B.M. J.Res.Dev. 14, 214 (1970)

108 - D. Hulin, C. Benoît à la Guillaume, J. Hanus, C.R.Acad.Sc.Paris 272, 1207 (1971)

109 - D. Hulin, C. Benoît à la Guillaume, J. Hanus, Conf.Magn. and Magn.Mat., 1971 (Chicago) p.850

110 - A. Kasuya, M. Tachiki, Conf.Magn.and Magn.Mat. Chicago, 1971, p. 845

111 - J.M. O'Hare, V.L. Donlan, Phys.Rev. 185, 416 (1969)

112 - J.W. McClure, J;Phys.Chem.Soc. 24, 871 (1963)

113 - A.M. De Graaf, R.M. Xavier, Phys.Let. 18, 225 (1965)

114 - M.C. Franzblau, G.E. Everett, A.W. Lawson, Phys.Rev. 164

115 - A.J. Freeman, J.O. Dimmock, R.E. Watson, Quantum Theory of Atoms, Molecules, Solid State. New-York, Academic Press, 1966

116 - G. Busch, P. Wachter, Phys.Letters 20, 617 (1966)

117 - P.Streit, P. Wachter, Phys.Kond.Mat. 11, 231 (1970)

118 - S. Wakita, T. Yamaguchi, M.Hirai, J.Phys.Soc.Japan 31, 1287 (1971)

119 - D. Hulin, J. Hanus, C. Benoît à la Guillaume, T.B. Reed, Sol.St.Com. 8, 1525 (1970)

120 - G. Busch, P. Streit, P. Wachter, 7ème conf.Int.Magn. 1970, Sup.J.Phys. 32, p.926 (1970)

121 - L.L. Chase, Phys.Rev. B 2, 2308 (1970)

122 - J. Ferre, J.Phys. 35, 781 (1974)

123 - H.A. Weakliem, C.H. Anderson, E.S. Sabisky, Phys.Rev. B 2, 4354 (1970)

124 - H.A. Weakliem, Phys.Rev. B 6, 2743 (1972)

125 - G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, B. Dunn, J.Opt.Soc.Am. 51, 820 (1961)

126 - A. Yanase, T. Kasuya, Sup.Prog.Theor.Phys. 46, 388 (1970)

127 - P. Wachter, communication à l'Europhysics Conference d'Aussois sur "la transition métal-isolant et les bandes d'énergie étroites", sept.1971

128 - I.G. Austin, N:F. Mott, Adv.in Phys.,p.41

129 - A.J. Bosman, H.J. van Daal, Adv. in Phys. 19, 1 (1970)

130 - P. Wachter, Sol.St.Com. 8, 473 (1970)

131 - T. Kasuya, A. Yanase, Rev.Mod.Phys. 40, 684 (1968)

132 - P. Streit, Phys.Kond.Mat. 15, 284 (1973)

133 - T. Mitani, M. Ishibashi, T. Koda, J.Phys.Soc.Japan 38, 731 (1975)

134 - T. Kasuya, A. Yanase, T. Takeda, Sol.St.Com. 8, 1543 (1970)

135 - H.N. Russel, W. Albertson, D.N. Davis, Phys.Rev. 60, 641 (1941)

136 - O.W. Dietrich, A.J. Henderson Jr, H. Meyer, Phys.Rev.B 12, 2844 (1975)

137 - C. Llinares, L. Gouskov, C. Duchemin, G. Bordure, J.Phys.Chem.Sol. 36, 567 (1975)

138 - R. Bachmann, P. Wachter, Sol.St.Com. 6, 711 (1968)

139 - C. Haas, Phys.Rev. 168, 531 (1968)

140 - T. Kasuya, T. Penney, Sol.St.Com. 8, 1547 (1970)

141 - K. Kajita, T. Masumi, Appl.Phys.Lett. 21, 332 (1972)

142 - N. Menyuk, K. Dwight, T.B. Reed, Phys.Rev.B 3, 1689 (1971)

143 - J. Heleskivi , T. Shiasaki, 21ème conf.Mag.and Mag.Mat., Philadelphia (1975)

144 - N. Miyata, B.E. Argyle, Phys.Rev. 157, 448 (1967)

145 - D. Hulin, C. Benoît à la Guillaume, J. Hanus, Proc.Int.Conf.Magn., Moscou, 1974, tome I, vol.2, p. 129

146 - G.D. Holah, J.S. Webb, R.B. Dennis, C.R. Pidgeon, Sol.St.Com. 13, 209 (1973)

TABLE DES MATIERES

Introduction page 1

Rappels sur l'europium et ses composés 3

I L'ion europium 3

II Les cristaux de chalcogénure d'europium 6

1) Description magnétique 7

2) Propriétés semiconductrices 9

Conditions expérimentales 14

I Les cristaux 14

II Dispositifs expérimentaux 17

III Problèmes d'échauffement par l'excitation 19

Résultats expérimentaux dans l'ultraviolet 20

I Nature de la transition 20

a) les niveaux 20

b) la transition 21

II Résultats expérimentaux 22

1) Raies observées en photoluminescence 22

2) Dépendance avec le point excité 23

3) Dépendance avec l'intensité d'excitation 24

4) Cathodoluminescence 24

5) Dépendance de l'énergie de la transition avec la température 25

6) Dépendance de l'intensité avec la température 26

7) Action d'un champ magnétique. Polarisation. 26

8) Cristaux non stoechiométriques 27

9) Eu^{2+} dans CaF_2 28

III Conclusions des résultats expérimentaux 29

Etude des transitions interdites 31

I Transitions sur l'ion Eu^{2+} isolé 31

A) Rappel des règles de sélection 31

B) Couplage spin-orbite intermédiaire 33

II Transitions sur une paire d'ions Eu^{2+} 37

A) Influence du champ électrostatique 37

B) Couplage dépendant du spin.Echange 39

C) Nature de l'échange 41

D) Couplage par échange d'états de spins différents 44
E) Application au cas de l'europium 46
F) Transition optique entre deux états de spins différents 48
G) Transition optique entre les états de la molécule 50
H) Autres possibilités 51
III Transitions dans un cristal d'EuO, EuS ... 51
A) Excitons et transition 51
B) Relation entre les $\vec{\Pi}_{ABi}$ 54
C) Probabilité de la transition. Forme de raie 57
D) Influence de la température 59
IV Influence des orbitales 5d et 6s 59
V Discussion des interprétations 61

Résultats expérimentaux dans le rouge et l'infrarouge 65
I Résultats expérimentaux dans EuO 65
II Résultats expérimentaux dans EuS 66
III Résultats expérimentaux dans EuSe 68
IV Résultats expérimentaux dans EuTe 71

Luminescence dans un semi-conducteur magnétique 72
I Ion isolé dans un cristal 72
1) L'état excité : étude des couplages 73
2) L'état excité : niveaux d'énergie et fonctions d'onde 75
3) Recombinaison radiative. Polarisation circulaire 80
II Le cristal semi-conducteur EuX 83
1) Discussion de la structure de bande 83
2) L'effet Frank-Condon 84
3) Les effets polaron sur un électron de la bande de conduction 86
4) L'exciton magnétique 87
III Comparaison avec les résultats expérimentaux 94

Conclusion 96

Appendices I Le champ cristallin 97
II Les phonons dans EuO, EuS ... 100
III Rappel sur les mécanismes d'échange dans les chalcogénures d'europium 101
IV Aspect des orbitales f 104
V Exemple d'échange non diagonal 105

Références 108

Table des matières 115